

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 1月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-005151

[ST.10/C]: [JP2002-005151]

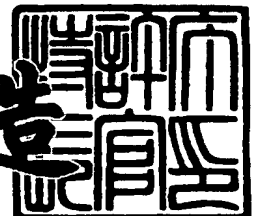
出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



2002年 2月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3005668

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000107122

【提出日】 平成14年 1月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/035

【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河上 洋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中津川 晴康

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 米倉 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 50272

【出願日】 平成13年 2月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全粒子の円相当径の変動係数が 4 0 % 以下であり、全投影面積の 7 0 % 以上が下記 (i) 、 (ii) および (iii) の要件を満たすハロゲン化銀粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

(i) (1 1 1) 面を主表面とする沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子

(ii) 粒子の厚みが 0 . 1 μ m 以下である

(iii) 個々の粒子内における主表面内の表面のヨード含有率の平均値を I_s 、個々の粒子の I_s の全粒子に対する平均値を I_o としたとき、 $I_o < 3 0$ モル %、かつ、 $0 . 7 I_o < I_s < 1 . 3 I_o$ の関係を満たす。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀乳剤及びこれに用いるハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、粒子厚みが薄く高感度であり、硬調で、圧力性に優れたハロゲン化銀乳剤に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、ハロゲン化銀写真感光材料の感度／粒状比向上を目的として、ハロゲン化銀平板粒子より成る写真乳剤は一般に広く常用されるようになった。最近、更なる感度／粒状比向上を目指して、前記ハロゲン化銀平板粒子の粒子厚みは更に小さくなり、主表面の面積は更に大きくなっていく傾向がある。この傾向は、ハロゲン化銀粒子の単位体積当りの表面積を増大させて多量の分光増感色素をハロゲン化銀粒子に吸着させることにより、光吸収効率を上げて、感度／粒状比を向上させようという思想に基づくものであり、この思想は米国特許（以下、「US」ともいう）4, 9 5 6, 2 6 9 号等において公知である。

【 0 0 0 3 】

一方、ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成分布はハロゲン化銀乳剤の性能を左右

する重要な要素である。沃臭化銀乳剤または塩沃臭化銀乳剤にあつては、特に、ヨードをハロゲン化銀粒子のどの部分にどの程度の含有率で分布させるかが重要となっており、これに関する特許出願が多数公開されている。例えば、特開昭 6 0 - 1 4 3 3 3 1 号等で開示されているような粒子内部にヨード含有率が異なる複数の部分から成る多重構造を持つハロゲン化銀粒子、特開昭 6 3 - 1 0 6 7 4 5 号等で開示されているような粒子表面のヨード含有率が多いハロゲン化銀粒子等である。これらの技術は、光電子と正孔の再結合を防止したり、現像性を改良したり、増感色素の吸着状態を最適に制御したりすることにより感度や圧力特性等の向上に寄与していると考えられている。

【 0 0 0 4 】

また、ハロゲン化銀粒子形成途上において局所的にヨード含有率の多い相を設けることにより、高感度化および圧力特性の向上を図る技術が、当業界で広く用いられている。特に、局所的にヨード含有率の多い相を設けることでハロゲン化銀粒子に意図的に転位線を導入する技術は、当業界では盛んに検討が進められてきた。特開昭 6 3 - 2 2 0 2 3 8 号には、ハロゲン化銀平板粒子の外周部に転位線を導入する方法が開示されている。また特開平 1 - 1 0 2 5 4 7 号にはハロゲン化銀平板粒子の主表面上に転位線を導入する方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

主に撮影用ハロゲン化銀感光材料に用いられる沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤では、前記のようにヨードを用いることは常識的な技術となっている。しかし一方では、ヨードを含有するハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子間のヨード含有率の均一性の良し悪しが写真性能に影響を及ぼしやすいことが指摘されており、このことに関して特開平 2 - 2 5 6 0 4 3 号、特開平 1 1 - 1 5 0 8 9 号等のいくつかの特許出願が公開されている。

これらの特許出願明細書では、ハロゲン化銀粒子間のヨード含有率の均一性を向上させることでハロゲン化銀乳剤の写真特性が向上することが記載されている。

【 0 0 0 6 】

また、ハロゲン化銀粒子内における微視的なヨード分布の均一性に着目した特

許出願も公開されている。W O 8 9 / 0 6 8 3 0 号では、透過型電子顕微鏡による観察ではハロゲン組成の揺らぎや不均一が検知できないほどハロゲン組成が均一な沃臭化銀相を有するハロゲン化銀粒子に関する技術が開示されている。特開平 1 1 - 1 2 5 8 7 4 号では、粒子表面近傍部分におけるヨードの粒子内分布を変動係数 4 5 % 以下とすることで感度等の写真性能を向上できることが開示されている。

しかしながら、前記のハロゲン化銀粒子間またはハロゲン化銀粒子内におけるヨード分布の均一性に関する公知特許出願等では、粒子の厚みが 0 . 1 μ m 以下の薄い平板粒子より成るハロゲン化銀乳剤については検討を行っていない。

【 0 0 0 7 】

前述したように、粒子厚みを小さくすると単位体積当りの表面積が増大し、光吸収効率が増大することは確かである。しかし、粒子厚みが 0 . 1 μ m 以下の領域では、前記の光吸収効率の増大に対応した感度／粒状比の向上が見られないという現実があった。このことは、主表面の円相当径が 3 . 0 μ m 以上である場合、より顕著に現れていた。粒子厚みが 0 . 1 μ m 以下の薄いハロゲン化銀平板粒子については、これまでヨードの粒子間および粒子内分布の均一性がどの様であればよいのかについて、これまでに十分な検討がなされていたとは言えない。そこで、この点に着目した技術を開発することで、ハロゲン化銀乳剤の感度／粒状比の更なる向上を実現することが期待されていた。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、粒子厚みが 0 . 1 μ m 以下の領域である場合に適したヨードの粒子間および粒子内分布の均一性を持つハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤を提供することにより、ハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤の感度／粒状比を向上させることである。本発明は、圧力を受けた際に生じる写真性能の変化を小さくすることも目的としている。更には、前記に手段により高感度のハロゲン化銀乳剤を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、本発明の課題は以下のハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀感光材料によって達成することができた。

(1) 全粒子の円相当径の変動係数が40%以下であり、全投影面積の70%以上が下記(i)、(ii)および(iii)の要件を満たすハロゲン化銀粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

(i) (111)面を主表面とする沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子

(ii) 粒子の厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下である

(iii) 個々の粒子内における主表面内の表面ヨード含有率の平均値を I_s 、個々の粒子の I_s の全粒子に対する平均値を I_o としたとき、 $I_o < 30\text{モル}\%$ 、かつ、 $0.7I_o < I_s < 1.3I_o$ の関係を満たす。

【0010】

(2) 前記の全投影面積の70%以上を占めるハロゲン化銀平板粒子が、さらに(iv)の要件を満たすことを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。

(iv) 円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上で、かつ、ヨードの主表面内の分布を 100nm 四方の測定領域毎に測定した場合に、1粒子内での各測定領域における表面ヨード含有率 I_p の変動係数が30%以下。

【0011】

(3) 前記の(iii)の要件中、 I_s が $0.8I_o < I_s < 1.2I_o$ の関係を満たすことを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0012】

(4) 前記の(iv)の要件中、 I_p の変動係数が20%以下であることを特徴とする(2)または(3)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0013】

(5) 前記の全投影面積の70%以上を占めるハロゲン化銀平板粒子が、さらに(iv')の要件を満たすことを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。

(iv') 円相当径が $3.0\mu\text{m}$ 以上。

【0014】

(6) 前記の(iv)の要件中、円相当径が $3.0\mu\text{m}$ 以上であることを特徴

とする（２）ないし（４）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【 0 0 1 5 】

（７） 絶対温度 6° K の環境下で 3 2 5 n m の電磁波を照射した場合に、4 9 0 ~ 5 6 0 n m の波長範囲内に誘導される最大蛍光放出の強度の少なくとも 1 / 3 の強度を持つ 5 7 5 n m の誘導蛍光が生じることを特徴とする（１）ないし（６）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【 0 0 1 6 】

（８） 前記の全投影面積の 7 0 % 以上を占めるハロゲン化銀平板粒子が、さらに（v）の要件を満たすことを特徴とする（１）ないし（７）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀乳剤。

（v）平板粒子の厚みの 2 0 % の深さの位置の主表面と平行な平面内におけるヨード分布を、1 0 0 n m 四方の測定領域毎に測定した場合に、ヨード含有率が最大となる測定点が該平面の中心を囲む環状に分布していること。

【 0 0 1 7 】

（９） 前記のヨード含有率が最大となる測定点におけるヨード含有率が、1 5 モル % 以上 4 0 モル % 以下であることを特徴とする（８）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【 0 0 1 8 】

（１０） 前記の全投影面積の 7 0 % 以上を占めるハロゲン化銀平板粒子が、さらに粒子外周部に１粒子当たり 1 0 本以上の転位線を有することを特徴とする（１）ないし（９）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【 0 0 1 9 】

（１１） 前記（１）ないし（１０）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀乳剤を感光性乳剤層に含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子より成る乳剤に関するものである。先ず本発明の乳剤のハロゲン化銀平板粒子の特徴について説明する。

【 0 0 2 1 】

本発明で平板粒子とは2つの対向する平行な(1 1 1)主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明において用いる平板粒子は、少なくとも1枚の双晶面、好ましくは2枚の平行な双晶面を有する。双晶面とは(1 1 1)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(1 1 1)面のことをいう。この2枚の双晶面の間隔はUS 5, 219, 720号に記載のように0.012 μ m未満にすることが可能である。さらには特開平5-249585に記載のように(1 1 1)主表面間の距離を該双晶面間隔で割った値が1.5以上にすることも可能である。

【 0 0 2 2 】

本発明の乳剤は、粒子の全投影面積の70%以上が、粒子厚みが0.1 μ m以下である平板粒子で占められる。ここで個々の平板粒子の投影面積(本発明ではこの投影面積と等しい円の直径を主表面の円相当径と呼ぶ)、粒子厚みならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドウをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。球相当径は、前記の投影面積および粒子厚みの値から算出される平板粒子の体積と同体積の球の直径のことである。平板粒子は主表面に対して垂直方向から見た時に、通常六角形、3角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径(すなわち主表面の円相当径)を厚みで割った値がアスペクト比である。アスペクト比は好ましくは全投影面積の70%以上が7以上、より好ましくは10以上である。本発明の乳剤は主表面が六角形である比率が高い程好ましく、全粒子の投影面積の70%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の主表面を有する平板粒子であることが好ましい。より好ましくは全粒子の投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の主表面を有する平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が1.5ないし1である六角形の主表面を有する平板粒子である。

【 0 0 2 3 】

本発明の乳剤においては、平板粒子の主表面の円相当径の分布の分布の変動係数は40%以下であり、好ましくは25%以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。

【0024】

本発明の乳剤は沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀より成る。ハロゲン組成において、クロルを含んでも良いが、好ましくはクロル含有率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。ヨード含有率については、平板粒子の球相当径および主表面の円相当径の分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、この観点からはヨード含有率は20モル%以下が好ましい。更には、ヨード含有率は14モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましい。ヨード含有率を低下させることにより平板粒子の粒子厚みを薄くしたり、球相当径および主表面の円相当径の分布の変動係数を小さくしたりすることが容易になる。

【0025】

本発明の乳剤は、主表面の表面ヨード含有率の粒子間および粒子内の分布の均一性が高いハロゲン化銀平板粒子より成ることが最大の特徴である。従来「粒子間ヨード分布の均一性」とは、個々の粒子全体での平均ヨード含有率の値が粒子間で均一か、ばらついているかを議論している場合が殆どであり、本発明の様に粒子の特定部位におけるヨード含有率の均一性について特に重視していなかった。また、個々の粒子内でのヨード分布の均一性については、透過型電子顕微鏡で得られる画像の濃淡から推察される均一性を議論したものが多く、本発明で議論される変動係数の様な数値的な取り扱いをした例は殆どなかった。本発明者等は、粒子厚みが0.1 μm 以下の薄い平板粒子の感度を、光吸収効率から期待される感度まで向上させる検討を行う中で、粒子厚みが0.1 μm 以下になると、主表面の表面ヨード含有率の粒子間および粒子内の分布の均一性が悪化していくことを見出した。更に、該均一性の悪化が、写真性能の劣化をもたらす主因であることを見出し、該均一性の悪化を防止する対策を粒子厚みが0.1 μm 以下の薄い平板粒子に施すことにより、本発明に至ったものである。

【 0 0 2 6 】

本発明の乳剤において好ましくは、表面ヨード含有率の絶対値に拘わらず、粒子の全投影面積の70%以上が、主表面内の表面ヨード含有率の分布の変動係数が30%以下であるハロゲン化銀平板粒子により占められる。この変動係数は、好ましくは20%以下である。この変動係数を小さくすることは、感度の向上、および圧力を加えたときの写真性能の変化を小さくする効果をもたらす。

ハロゲン化銀粒子形成後に化学増感を支障なく行う必要があることから、表面ヨード含有率の平均値は30モル%未満である必要があり、好ましくは2モル%以上8モル%以下ある。

【 0 0 2 7 】

本発明における表面ヨード含有率とは、粒子の最表面から3nmの深さまでの領域におけるヨード含有率のことである。本発明においては、二次イオン質量分析法(SIMS)によって検出することができる。SIMSは、本発明のハロゲン化銀平板粒子の主表面内の表面ヨード含有率の分布を測定可能な空間分解能を有する分析法である。

【 0 0 2 8 】

SIMSの中で特に好ましいのは、飛行時間型二次イオン分析法(TOF-SIMS)である。TOF-SIMSについては、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」(丸善株式会社 1999年発行)に記載されている。照射する1次イオンのビーム径を収束させて、そのイオンビームを走査して個々の走査箇所のヨードを検出することにより、ハロゲン化銀平板粒子の主表面内の表面ヨード含有率の分布を測定する。

【 0 0 2 9 】

例えば、Phi Evans社製TRIFTII型TOF-SIMSでは、100nm程度の空間分解能で1個のハロゲン化銀粒子の表面ヨード含有率の分布を測定することが可能であり、主表面の円相当径が1.0 μ m以上のハロゲン化銀平板粒子については、個々の粒子の主表面内の表面ヨード含有率の分布の均一性を評価することが可能である。

【 0 0 3 0 】

100 nm 間隔のメッシュ状に主表面内の表面ヨード含有率を測定し、各測定点のヨード含有率の値 (I_p)、その平均値 (I_s)、および I_p の標準偏差を求める。前記 I_p の標準偏差と I_s とを用いて、関係式 (I_p 標準偏差 / I_s) $\times 100$ で算出される I_p の変動係数 (%) を、個々の粒子の主表面内の表面ヨード含有率の分布の均一性を評価する尺度とする。主表面の円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上であれば測定点の数を通常で 60 以上は確保でき、前記の評価が可能である。

【0031】

主表面の円相当径が小さいと測定点の数が少なくなるため、個々の粒子の主表面内の表面ヨード含有率の分布の均一性を評価することは困難となる。しかしながら、個々の粒子の主表面の表面ヨード含有率の平均値 I_s を求めることは、個々の粒子において I_p の平均値を算出することで可能である。

【0032】

個々の粒子の I_s と、その平均値 (I_o) を求め、全投影面積の 70 % を占める平板粒子の I_s が I_o の値にどれだけの係数を掛けた範囲に収まっているかを、主表面の表面ヨード含有率に関する粒子間分布の均一性を評価する尺度とする。

【0033】

本発明の乳剤においては、全投影面積の 70 % 以上を占める平板粒子の I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たせばよく、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすことが好ましい。

【0034】

ハロゲン化銀粒子の最表面から 3 nm の深さまでの領域のハロゲン分布の評価は TOF-SIMS を用いて以下の測定条件で行う。

測定試料としては、導電性基板上にハロゲン化銀粒子同士が重ならない様に散布したものをを用いる。

一次イオンには Ga^+ イオンを用いる。一次イオンの加速電圧を 25 kV、電流値を 60 pA 以下に設定することにより、100 nm 程度の空間分解能でのハロゲン分布測定が可能である。SIMS は破壊分析法であり、一次イオン照射部

は当然破壊されるが、一次イオン照射部以外へのダメージの拡散を防ぐために、試料は -120°C 以下に冷却することが好ましい。1度の測定では1個の粒子を測定視野に入れて測定し、複数個の粒子の粒子内ハロゲン分布を測定する場合には測定視野を変えて必要な粒子数だけ測定を繰り返して行えばよい。

【0035】

ハロゲン化銀粒子の最表面から3nmの深さまでの領域に対応した分析深さを得るには、一次イオンの加速電圧と電流値を前記値に設定して照射時間を調整することで達成できる。具体的には、J. F. Hamilton, Phil. Mag., 16, 1 (1967)を参考として作成した巨大な臭化銀粒子上にハロゲン組成を変えてハロゲン化銀層を形成したいくつかのハロゲン化銀粒子を使用し、予めいくつかの測定条件で粒子の中心部のみの測定を行う。そして測定の結果、粒子の中心部に生じたクレーターの深さを原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定することにより、分析深さ3nmに相当する一次イオン照射時間を求めることができる。

【0036】

また、ハロゲン化銀平板粒子の主表面から深さdの位置の主表面と平行な平面内におけるハロゲン分布の測定は、一次イオンの照射を一定の条件でハロゲン化銀平板粒子の主表面全体を走査しながら繰り返し、深さdの位置までハロゲン化銀平板粒子がエッチングされた時点で現れた面において、面内のハロゲン分布を測定することにより行う。このときの測定は、前述の主表面内のハロゲン分布の測定と同様の要領で行えばよい。ハロゲン化銀粒子がどの程度の深さまでエッチングされたかは、前記のAFM測定で求められるエッチング深さと、一次イオンの照射時間×照射回数値から見積もる。

【0037】

本発明においては、ハロゲン化銀平板粒子の厚みの20%の深さの位置の主表面と平行な平面内において、ヨード含有率が最大となる測定点が、該平面の中心を囲む環状に分布することが、高い感度を得るためには有利であり好ましい。本発明で言う該平面の中心とは、該平面の輪郭線が成す図形を、相似の関係を維持しつつ、限りなく縮小した場合に収束する点のことである。本発明において沃化

銀含量が最大となる測定点が該平面の中心を囲む環状に分布するとは、以下の（a）ないし（c）の条件を全て満たすことを指す。

【0038】

（a）該平面の中心からあらゆる方位について、輪郭線までの表面ヨード含有率の変化を測定したとき、表面ヨード含有率が最大となる測定点が全て、中心から輪郭線までの距離の55%以遠にある。

（b）中心から各方位について、表面ヨード含有率が最大となる測定点までの距離 L と中心から輪郭線までの距離 R の比の値 L/R を求めたとき、これらの L/R の最大値と最小値の差が0.3以下である。

（c）中心から各方位について、表面ヨード含有率の最大値を求めたとき、これらの最大値の変動係数が30%以下である。

【0039】

ただし前記において、（a）の測定を厳密に行うことは非常に困難である。その理由は、TOF-SIMSの一次イオンのビームを狙った位置に厳密に照射することが困難なこと、ビーム径の大きさが該平面の大きさに対して無視できない大きさであることによる。従って本発明においては、先ず該平面の全体について、前述した要領で表面ヨード含有率の分布を測定しておき、次いで該平面の中心と輪郭線を結ぶ線分の最寄の測定点のヨード含有率の値を中心近傍から輪郭線に向かって順番に拾い出してプロットすることで、前記（a）の測定に代用する。

尚、前記のヨード含有率が最大となる測定点におけるヨード含有率は、15モル%以上40モル%以下であることが好ましい。

【0040】

本発明において、測定に用いるTOF-SIMSは、一次イオンによって破壊された箇所から放出される種々の二次イオンのうちの複数の種類を同時に計測することが可能なマルチチャンネル検出系を備えていることが好ましい。また、測定に用いるTOF-SIMSは、測定したハロゲン化銀平板粒子における測定点の位置と、該測定点に対応する測定値が表示できる機能を備えている必要がある。

【0041】

測定に用いるハロゲン化銀乳剤からTOF-SIMS測定用の試料を作製するためには、先ずハロゲン化銀乳剤の分散媒であるゼラチンをアクチナーゼ等の蛋白質分解酵素で分解し、遠心分離による上澄み除去と純水による洗浄を行ってハロゲン化銀粒子を取り出す必要がある。ハロゲン化銀粒子が感光材料の塗布膜中に存在する場合も、同様にバインダーのゼラチンを蛋白質分解酵素で分解し、遠心分離と洗浄を行うことで粒子を取り出すことが可能である。

【 0 0 4 2 】

増感色素がハロゲン化銀粒子に吸着している場合は、メタノール等のアルコール類またはアルカリ性の水溶液を使用することで増感色素を除去すればよい。

【 0 0 4 3 】

取り出したハロゲン化銀粒子は、水中に分散した後、導電性の基板に塗布し乾燥して測定に使用する。導電性の基板としては、表面が平滑で、アルカリ金属等の測定に外乱を与えやすい元素が極力少なく、清浄であるものが良い。具体的には、半導体デバイスの作製に使われるような、鏡面研磨された単結晶シリコンウエハを、有機溶媒、強酸および純水等で十分洗浄したものをを用いることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明の乳剤は、ハロゲン化銀粒子全体の平均のヨード含有率の絶対値に拘わらず、各ハロゲン化銀粒子の粒子全体の平均ヨード含有率の粒子間での分布の変動係数が20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。

【 0 0 4 5 】

各ハロゲン化銀粒子の粒子全体のヨード含有率は、EPMA(XMAという名称もある)を用いることにより求めることが可能である。EPMAは、ハロゲン化銀粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作成し、電子ビームで照射した電子でハロゲン化銀粒子を励起することにより発生したX線を分析することで、対象とするハロゲン化銀粒子の元素分析が行える。EPMA法は測定方法の違いによりTEM(透過型)とSEM(走査型)に分類され、またそれぞれがWDS(波長分散型)とEDS(エネルギー分散型)に分類される。EPM

A法を用いて電子ビームを照射したハロゲン化銀粒子から放射される銀及びヨードの特性X線強度を求めることにより、該ハロゲン化銀粒子のヨード含有率を求めることができる。粒子間のヨード含有率の分布の変動係数とは、少なくとも60個、より好ましくは150個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子のヨード含有率を測定した際のヨード含有率の標準偏差と平均ヨード含有率を用いて、関係式（標準偏差／平均ヨード含有率）×100＝変動係数で定義される値である。個々の粒子のヨード含有率測定は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子のヨード含有率 Y_i （モル%）と各粒子の球相当径 X_i （ μm ）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。

【0046】

使用するEPMA法の装置は、前述のいずれの型であってもよいが、照射する電子ビームの径は、各々の粒子を識別するために必要な径以下に小さくする必要がある。また、電子ビームの照射による試料の損傷を極力防ぐために、測定温度は -120°C 以下に冷却する必要がある。各測定点における積算時間は30秒間以上とすることが必要である。

【0047】

前記の他に、本発明に係る乳剤の平板粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、TOF-SIMS、EPMAの他にXPS、X線回折を用いて、ハロゲン化銀粒子表面の平均のハロゲン組成、ハロゲン化銀粒子内部にどのようなハロゲン組成の相があるかを各々調べることができる。

【0048】

本発明の乳剤のハロゲン化銀平板粒子内におけるヨード分布については、粒子内部に前述のようにヨード含有率の高い相が少なくとも1つ存在し、粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、ヨード分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0049】

また、ヨード含有率が急峻に変化する領域があってもよいし、ヨード含有率の変化があらゆる部分で緩慢であってもよいが、転位線を導入するためには、ヨ-

ド含有率がある程度以上の急峻さで変化する領域が存在する方が好ましい場合が多い。

【 0 0 5 0 】

本発明においては、ハロゲン化銀粒子内に存在するヨード含有率の高い相の少なくとも1つが、ハロゲン化銀粒子を絶対温度10° K未満（本明細書では具体的な比較のため、6° Kを選択する）に冷却した環境下で325 nmの電磁波（例えば、He-Cdレーザー光）を照射した場合に、575 nm近傍に誘導蛍光を生じさせる性質を持つことが好ましい。

【 0 0 5 1 】

通常、ヨード含有率の高い相を有するハロゲン化銀粒子を絶対温度10° K未満に冷却した環境下に置き、325 nmの電磁波を照射すると、490～560 nmの波長範囲で単一誘導蛍光ピークが観察される。最大蛍光の正確な波長は、ヨード含有率のレベルにより多少変化するが、蛍光曲線の形状は全く同様である。この場合、前記のヨード含有率の高い相に存在する沃化物イオンは臭化銀結晶格子構造内にほぼ完全に収容されていると示唆される。

【 0 0 5 2 】

一方、ヨード含有率の高い相に存在する沃化物イオンの一部が臭化銀結晶格子構造内収容されておらず、該ヨード含有率の高い相に結晶格子の欠陥、変形がある場合には、前記の490～560 nmの波長範囲にある誘導蛍光に加えて575 nm近傍に誘導蛍光が生じる。

【 0 0 5 3 】

本発明の乳剤のハロゲン化銀粒子においては、絶対温度6° Kの環境下で325 nmの電磁波を照射した場合に、490～560 nmの波長範囲内に誘導される最大蛍光放出の強度の少なくとも1/3の強度を持つ575 nmの誘導蛍光が生じることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明の乳剤の平板粒子は、好ましくは転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57、(1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Ja

pan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程電子線が透過しにくくなるので、高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0055】

本発明の乳剤の平板粒子においては、外周部に転位線が導入されていることが好ましい。この外周部の転位線は外周にほぼ垂直であり、通常は平板粒子の中心から輪郭線（外周）までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は55以上99未満であり、好ましくは70以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位線は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的におおよそ（211）方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0056】

本発明の乳剤の平板粒子においては、全投影面積の70%以上のハロゲン化銀粒子に対して外周部に転位線が導入されていることが好ましい。外周部に存在する転位線の本数は1粒子当たり10本以上であることが好ましく、1粒子当たり20本以上であることがより好ましい。ここで言う粒子外周部とは、前述のxの値が75以上100以下の領域を指す。尚、この領域に各々の転位線の全長が収まっている必要はない。

【0057】

また平板粒子の外周部の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、頂点近傍に局在していてもよいが、外周部の全域に渡って転位線を有している方が好

ましい場合が多い。ここで言う平板粒子の頂点近傍とは、三角形状または六角形状の外表面を有している場合、平板粒子の中心と各頂点を結ぶ直線上の前記平板粒子の中心から 7 5 % の位置の点から、平板粒子の各頂点を作る 2 つの辺に垂線を下ろしたときにその垂線と、その辺で囲まれている部分のことであり、粒子の厚み全体にわたる三次元的領域をいう。

【 0 0 5 8 】

平板状粒子が丸みを帯びている場合には、各頂点はあいまいなものとなるが、この場合でも外周に対して 3 つ又は 6 つの接線を求め、各接線の交点と平板粒子の中心とを結ぶ直線が、平板粒子の外周と交わる点を頂点として求めることができる。

【 0 0 5 9 】

転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1 粒子当りの転位線の数には明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ 1 0 本、2 0 本という程度には数えることが可能であり、明らかに、1 0 本未満しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数 1 粒子当りの平均数については 1 0 0 粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【 0 0 6 0 】

次に、本発明における、乳剤製造工程について説明する。

ハロゲン化銀平板乳剤の粒子形成工程は通常、核形成、熟成ならびに成長の基本的に 3 工程より成る。核形成の工程においては U S 4 , 7 1 3 , 3 2 0 号および U S 4 , 9 4 2 , 1 2 0 号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、U S 4 , 9 1 4 , 0 1 4 号に記載の高 p B r で核形成を行うこと、特開平 2 - 2 2 2 9 4 0 号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明のハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤の核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においては U S 5 , 2 5 4 , 4 5 3 号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、U S 5 , 0 1 3 , 6 4 1 号記載の高い p H でおこなうことは、本発明の乳剤の熟成工程において有効である場合がある。

【 0 0 6 1 】

成長工程においてはUS 5, 2 4 8, 5 8 7号記載の低温で成長をおこなうこと、US 4, 6 7 2, 0 2 7号、およびUS 4, 6 9 3, 9 6 4号に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明の乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

【0062】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897号及び特開平11-143002号に記載されている化学修飾ゼラチン、あるいはUS 4, 7 1 3, 3 2 0号およびUS 4, 9 4 2, 1 2 0号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いるのが好ましい。特に前者の化学修飾ゼラチンについては、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも2個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、コハク化ゼラチンまたはトリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい。該化学修飾ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して50%以上、好ましくは70%以上が良い。

【0063】

本発明の乳剤では、平板粒子の成長工程の途中でヨード含有率が15モル%以上40モル%以下の高ヨード含有相を形成する工程があることが好ましい。この工程は、平板粒子内部に前述したようなヨード分布を持たせたり転位線を導入したりするために行う工程であり、感度および圧力特性の向上をもたらす。本工程について説明する。

【0064】

前記の高ヨード含有相は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子上に、直接的にヨード含有率(TOF-SIMSによる)が15モル%以上40モル%以下の相を形成することにより設けてもよいし、一旦沃化銀相ないしは40モル%以上のヨードを含有する相を形成し、しかる後にヨード含有率の低い相との間で再結晶化を起こさせることにより設けてもよい。

【 0 0 6 5 】

該高ヨード含有相の具体的な形成方法としては、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に対して、沃化カリウム水溶液等の形の沃化物イオンを含む水溶液を添加する方法、前記の沃化物イオンを含む水溶液と硝酸銀水溶液等の銀イオンを含む水溶液をダブルジェット法を用いて添加する方法、特開平 2 - 6 8 5 3 8 に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法、特開平 1 - 1 8 3 4 1 7 等 に示されている沃化銀微粒子乳剤に代表される難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加する方法等のいずれであってもよい。

【 0 0 6 6 】

但し、これらの中では、沃化物イオン放出剤を用いる方法、または難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加する方法が、平板粒子の主表面内および粒子間の沃化銀含量のばらつきを小さくできる点で有利であり好ましい。

最も好ましくは、成長工程中のホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器とは別の混合器で水溶性銀塩と水溶性ハライドを混合することにより沃化銀または沃臭化銀の微粒子を生成せしめ、該微粒子を生成後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器に供給することにより前記の高ヨード含有相の形成を行う。

【 0 0 6 7 】

本発明者等の検討結果では、前述のハロゲン化銀粒子を絶対温度 10°K 未満に冷却した環境下で 325nm の電磁波を照射した場合に 575nm 近傍に生じる誘導蛍光の強さは、この方法を用いた場合に最も強くなり、それに対応するよう写真性能も好ましいものとなった。

【 0 0 6 8 】

沃化物イオン放出剤を用いる方法で前記の高ヨード含有相を形成する場合は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子および該平板粒子上に沈着するヨード含有相の溶解度が低く、かつヨードが該平板粒子外周部に選択的に沈着する条件下で、沃化物イオンを沃化物イオン放出剤より放出させることが好ましい。具体的には、沃化物イオン放出時の温度は $28^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ とし、 pAg は $8.0 \sim 10.5$ とすることが好ましい。

【0069】

特に温度については、高すぎる温度とした場合、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じやすく、その場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。前記の好ましい温度および p A g の条件下で沃化物イオンを放出させると、該平板粒子外周部には、実質的に沃化銀あるいはヨード含量が 40 モル%を超えるヨード含有相が沈着する。その後、このヨード含有相の外側に臭化銀あるいはヨード含量の少ない沃臭化銀、塩沃臭化銀を沈着させると、前記のヨード含有相の間で再結晶化が起こり、結果的にヨード含量が 15 モル%～40 モル%の高ヨード含有相を形成することができる。

【0070】

この高ヨード含有相は、一応、前記のホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面を全て被覆するように形成されるが、ヨードの分布はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を囲む領域に偏る傾向があり、特に頂点近傍に偏る傾向がある。

【0071】

沃化物イオン放出剤の量が十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が十分であれば、該高ヨード含有相はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲む様に分布するが、沃化物イオン放出剤の量が不十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が不十分なときは、ハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができない場合がある。

【0072】

前者の場合、主表面から粒子厚みの 20 % の深さの位置の主表面と平行な平面内のヨード分布は、前記の高ヨード含有相が平面の中心を囲む環状に存在することになるが、後者の場合は高ヨード含有相が存在しない隙間ができてしまい、高ヨード含有相の分布が環状にはならない。

【0073】

また、沃化物イオン放出剤の量が過剰で、高ヨード含有相の銀量比率が過剰であるとき、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じる場合がある。そ

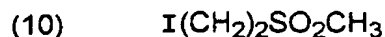
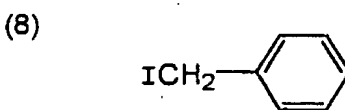
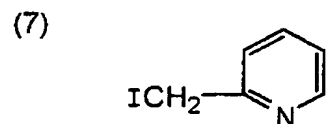
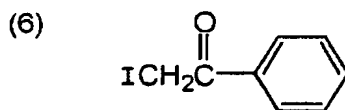
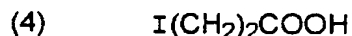
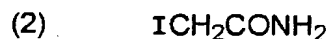
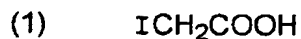
の場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。従って、沃化物イオン放出剤は適切な量の範囲内で用いる必要がある。この適切な量の範囲は、概ねハロゲン化銀粒子全体の銀量に対して 0.7 ~ 7 モル% の範囲内にあるが、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の大きさ、高ヨード含有相形成後に形成するシェル部の厚み等により異なる。そのため、各乳剤の調製条件毎に沃化物イオン放出剤の量を変えた試料を調製し、前述のヨード分布を比較することにより、沃化物イオン放出剤の適切な量を求める必要がある。

【 0 0 7 4 】

本発明で好ましく用いることのできる沃化物イオン放出剤は、特開平 2 - 6 8 5 3 8、同 1 1 - 2 9 5 8 3 6 に記載されている化合物である。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

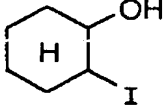
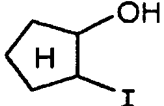
【 0 0 7 5 】

【 化 1 】



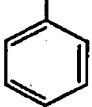
【 0 0 7 6 】

【化 2】

- | | | | |
|------|---|------|---|
| (11) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ | (12) | $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ |
| (13) | $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ | (14) | $\text{ICH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHOH}}$ |
| (15) | $\text{ICH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CHOH}}$ | (16) | $\text{ICH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (17) | $\text{ICH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ | (18) |  |
| (19) | $\text{ICH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{I}$ | (20) |  |

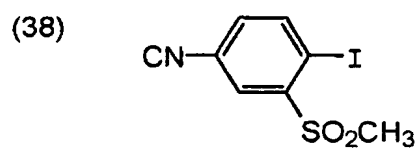
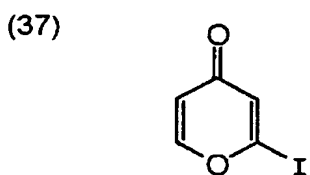
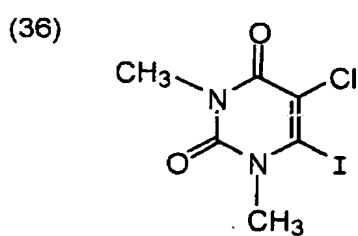
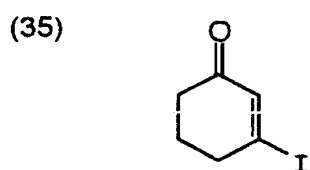
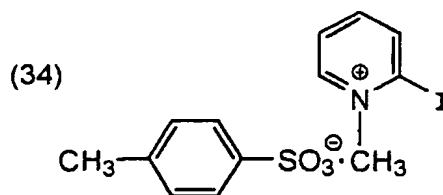
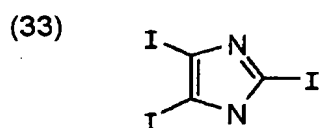
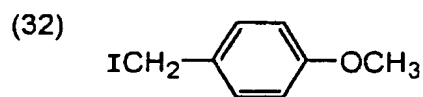
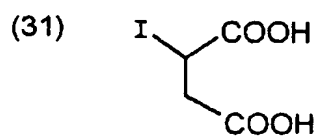
【 0 0 7 7】

【化 3】

- | | | | |
|------|---|------|--|
| (21) | ICHCOOH | (22) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ |
| |  | (23) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ |
| (24) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_3$ | (25) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}_3$ |
| (26) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ | (27) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3$ |
| (28) | $\text{I} \diagdown \text{CHCOOH}$
$\text{I} \diagup$ | (29) | $\text{ICH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{I}$ |
| (30) | $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ | | |

【 0 0 7 8】

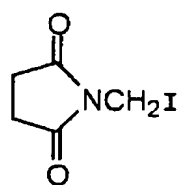
【化 4】



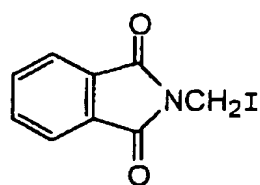
【 0 0 7 9 】

【化 5】

(39)



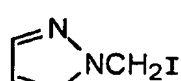
(40)



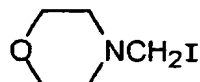
(41)



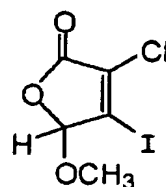
(42)



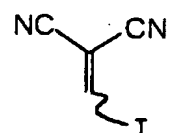
(43)



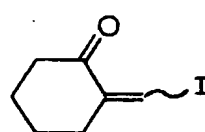
(44)



(45)

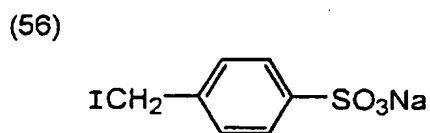
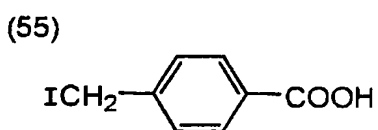
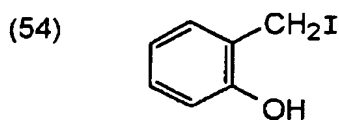
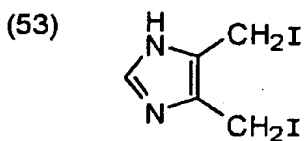
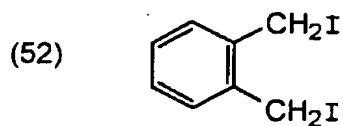
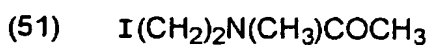
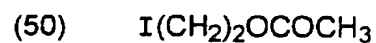
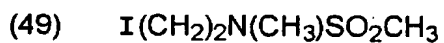
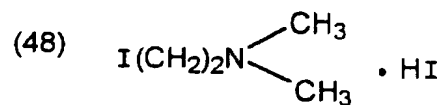
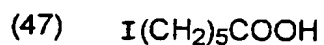


(46)



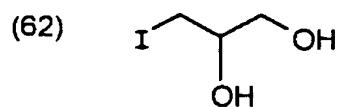
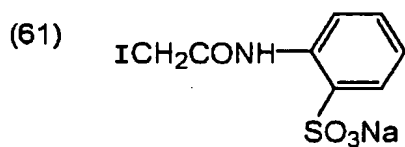
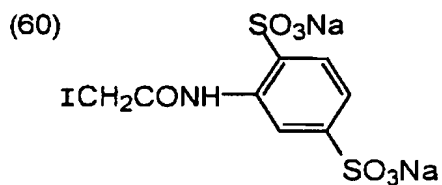
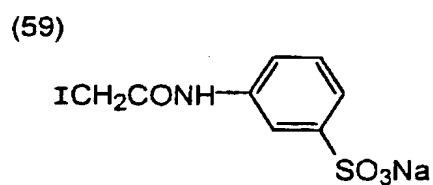
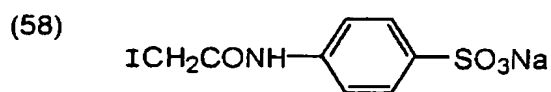
【 0 0 8 0 】

【化 6】



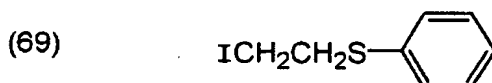
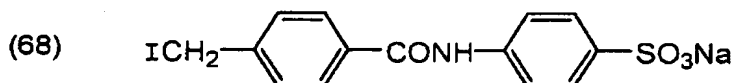
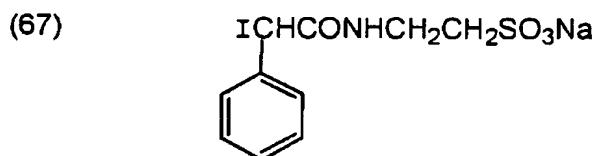
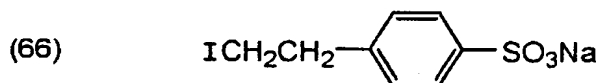
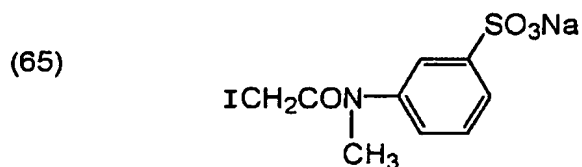
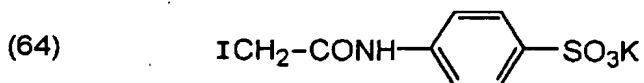
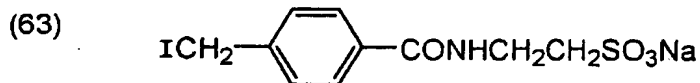
【 0 0 8 1 】

【化 7】



【 0 0 8 2 】

【化 8】



【 0 0 8 3 】

これらの化合物は、pH 7～10の雰囲気下において、亜硫酸ナトリウム等の求核性の化合物と反応させることにより、沃化物イオンを放出する。沃化物イオンを放出させる際は、先ず前記の沃化物イオン放出剤をホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加し、均一に分散するまで攪拌した後にpHを調節し、次いで求核性の化合物を添加する様な添加順序にすることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

一方、難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加する方法で前記の高ヨード含有相を形成する場合においても、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子および該平板粒子上に

沈着する高ヨード含有相の溶解度が低い条件下で、高ヨード含有相を形成することが好ましい。具体的には、温度は35℃～55℃とし、pAgは8.0～10.5とすることが好ましい。

【0085】

添加する難溶性ハロゲン化銀乳剤は、沃化銀または沃臭化銀の微粒子より成る乳剤であり、好ましくは沃化銀微粒子より成る乳剤である。これらの微粒子のサイズは、20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。また、微粒子の粒子サイズ分布の変動係数は、20%以下であることが好ましい。

【0086】

具体的な高ヨード含有相の形成方法としては、成長工程中のホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器とは別の混合器で水溶性銀塩と水溶性ハライドを混合することにより沃化銀または沃臭化銀の微粒子を生成せしめ、該微粒子を生成後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器に供給することにより前記の高ヨード含有相の形成を行う。更には、前記の微粒子の供給と同時並行して、水溶性銀塩と水溶性ハライドをダブルジェット法でホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤が存在する反応容器に供給することが好ましい。好ましい例の1つは、前記の混合器で生成した沃化銀微粒子、硝酸銀水溶液および臭化カリウム水溶液を添加することにより前記の高ヨード含有相を形成する方法である。

【0087】

前記の微粒子の供給と同時並行して水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を行うとは、必ずしも微粒子の供給の開始／終了時間が、水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給の開始／終了時間と全く同じになることを意味しない。前記反応容器への微粒子の供給と、水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給が重なる時期があるという意味である。好ましくは、微粒子の供給を先に開始し、それから1秒ないしは30秒程度後に水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を開始する。また、微粒子の供給を先に終了させた後に水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給を終了させることが好ましい。微粒子の供給終了から水溶性銀塩と水溶性ハライドの供給終了までの

時間は、10秒ないしは5分程度が好ましい。

【0088】

また、微粒子の供給と同時並行して水溶性銀塩のみ供給する場合も好ましい場合がある。但し、その場合、前記反応容器中の銀イオンとハロゲンイオンのバランスが銀イオン過剰にならないように注意する必要がある。

【0089】

前記の沃化銀または沃臭化銀の微粒子を生成させる混合器の構造については、密閉型攪拌槽に水溶性銀塩と水溶性ハライドを供給するための供給口を各々少なくとも1つ持ち、かつ生成した沃化銀または沃臭化銀微粒子を排出するための排出口を少なくとも1つ持った構造であって、更に密閉型攪拌槽内に互いに逆向きに回転駆動される2つの攪拌羽根を持ち、該攪拌羽根が各々に近接する槽壁の外側に配置された外部磁石と磁気カップリング関係を有し、該外部磁石に接続された駆動源により回転駆動されるものが好ましい。このような混合器の具体的な例は特開平10-239787号に開示されている。

【0090】

前記の混合器を用いることにより、生成する微粒子のサイズを非常に小さくすることが可能である。沃化銀微粒子の場合、球相当径の平均が10nm以下である微粒子を生成することが可能である。微粒子のサイズを小さくすることで、粒子厚みの薄い平板粒子や粒子サイズが小さい平板粒子を成長させることが容易になる。

【0091】

また、微粒子のサイズを小さくするために重要な要件として、混合器に導入される水溶性銀塩と水溶性ハライドの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間がある。本発明で添加液が混合器の混合空間に滞在する時間 t は、下記によって表される。

$$t = v / (a + b + c)$$

v : 混合器の混合空間の体積

a : 水溶性銀塩溶液の添加流速

b : 水溶性ハライド溶液の添加流速

c : 分散媒溶液の添加流速

【 0 0 9 2 】

上記の式において、cの分散媒溶液の添加流速とは、混合器で生成した微粒子が凝集せずに安定なコロイドとして存在するために必要な分散媒溶液の添加流速のことである。滞在時間が長いと混合器内で生成した微粒子が成長を起こしてより大きいサイズになり、かつそのサイズ分布が広がるため、好ましくない。

前記tの値は、10秒以下、好ましくは2秒以下、より好ましくは1秒以下である。

【 0 0 9 3 】

なお、前記の分散媒としては通常ゼラチンを用いる。特に、分子量が1000から8万の低分子量ゼラチンが好ましく用いられる。

また、混合器に添加する分散媒溶液は単独で混合器に添加してもよいし、水溶性ハライド溶液と予め混合した状態で添加してもよい。水溶性銀塩溶液と分散媒溶液を予め混合した状態で添加することもできるが、銀イオンとゼラチンが反応して銀コロイドを生成する性質があるため取り扱いが難しい。

混合器に添加される分散媒溶液及び分散媒を含む水溶性ハライドまたは水溶性銀塩の溶液中の分散媒濃度は、好ましくは1%以上20%以下である。

【 0 0 9 4 】

上記の好ましい条件下で、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の上にヨード含有率が15モル%～40モル%の高ヨード含有相を形成することができる。この高ヨード含有相は、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面を全て被覆するように形成される。ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の表面の最も外側の部位をpAgが6.3～8.3の比較的低いpAg下で形成すると、ヨードをホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を囲む領域に多く分布させることができ、好ましい場合がある。

【 0 0 9 5 】

添加する沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量が十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が十分であれば、該高ヨード含有相はホストとなるハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができるが、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒

子の量が不十分であり、高ヨード含有相の銀量比率が不十分なときは、ハロゲン化銀平板粒子の側面を隙間なく囲むことができない場合がある。

【 0 0 9 6 】

前者の場合、主表面から粒子厚みの 2 0 % の深さの位置の主表面と平行な平面内のヨード分布は、前記の高ヨード含有相が平面の中心を囲む環状に存在することになるが、後者の場合は高ヨード含有相が存在しない隙間ができてしまい、高ヨード含有相の分布が環状にはならない。

【 0 0 9 7 】

また、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量が過剰で、高ヨード含有相の銀量比率が過剰であるとき、高ヨード含有相が特異的に多く存在する部位が生じる場合がある。その場合、成長後のハロゲン化銀平板粒子の主表面内のヨード分布に不均一が生じる場合がある。従って、沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子は適切な量の範囲内で用いる必要がある。この適切な量の範囲は、概ねハロゲン化銀粒子全体の銀量に対して 0 . 7 ~ 7 モル % の範囲内にあるが、ホストとなるハロゲン化銀平板粒子の大きさ、高ヨード含有相形成後に形成するシェル部の厚み等により異なる。そのため、各乳剤の調製条件毎に沃化銀微粒子または沃臭化銀微粒子の量を変えた試料を調製し、前述のヨード分布を比較することにより、適切な量を求める必要がある。

【 0 0 9 8 】

本発明において、ハロゲン化銀平板粒子に転位線を導入する方法としては、前述の高ヨード含有相を形成する場合に用いる方法と同じ方法を用いることができる。転位線を導入するためには、高ヨード含有相とそれに隣接する相のヨード含有率の差を大きくしたり、高ヨード含有相の銀量比率を適切な値に設定したりすればよい。

【 0 0 9 9 】

前記の高ヨード含有相の形成を行った後の成長は、好ましくは臭化銀である。沃臭化銀を成長させる場合には、ヨード含有率は、該高ヨード含有相の形成を行った後に形成される層の銀量に対して好ましくは 3 モル % 以内である。該層の銀量比率は、完成平板粒子乳剤の全銀量を 1 0 0 とした時に、好ましくは 5 以上 5

0 以下である。最も好ましくは 1 0 以上 3 5 以下である。この層を形成する時の温度および p B r は特に制限はないが温度は 3 0 ℃ 以上 8 5 ℃ 以下が通常用いられ、好ましくは 3 5 ℃ 以上 7 0 ℃ 以下、より好ましくは 4 0 ℃ 以上 5 5 ℃ 以下が用いられる。p A g については、6 . 5 以上 1 0 以下であることが好ましく、7 . 5 以上 9 以下であることがより好ましい。

【 0 1 0 0 】

本発明の乳剤において、ハロゲン化銀粒子内部の少なくとも一部に正孔捕獲ゾーンを設けることは、感度／粒状比の向上に特に有効である。ここで正孔捕獲ゾーンとは、いわゆる正孔、例えば光励起によって生じた光電子と対で生じる正孔を捕獲する機能を有する領域のことを指す。このような正孔捕獲ゾーンを設ける方法としてはドーパントを用いた方法等もあるが、本発明では意図的な還元増感によって設けることが望ましい。

【 0 1 0 1 】

本発明の乳剤における意図的な還元増感とは、還元増感剤を添加することにより正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内の一部または全部に導入する操作を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し感度を高めることが可能となる。

【 0 1 0 2 】

還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の乳剤における還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り 10^{-7} ~ 10^{-2} モルの範囲が適当である。

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

【 0 1 0 3 】

本発明の乳剤において好ましくは、核形成および物理熟成終了後から粒子成長終了直前の間のいずれかの時期に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。粒子成長終了以降に還元増感剤を添加して粒子表面に正孔捕獲性銀核を導入することも、本発明においては可能である。

【 0 1 0 4 】

粒子成長時に還元増感剤を添加すると、形成された銀核の一部は粒子内部にとどまりえるが、一部はしみだすことにより粒子表面にも銀核を形成する。本発明においては、このしみだした銀核も正孔捕獲性銀核として利用することが好ましい。

【 0 1 0 5 】

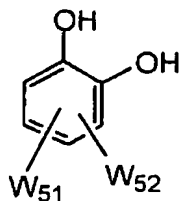
本発明の乳剤においては、正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内部に形成するために粒子成長途上の工程で意図的な還元増感を行なう際には、一般式 (I-1) または一般式 (I-2) の化合物の存在下で行なうことが必要である。推測ではあるが、一般式 (I-1) または一般式 (I-2) の化合物は、酸化性のラジカルによる銀核の酸化を防止することで、正孔捕獲性銀核のみを安定的に形成せしめる働きがあるものと思われる。また、一般式 (I-1) および一般式 (I-2) の化合物自体が還元増感剤となり得るので、これらの化合物の添加量が十分であれば、他の還元増感剤が不要となる場合もある。ここで粒子成長途上の工程には、最終的な脱塩を行った後の工程、例えば化学増感の工程等で銀塩水溶液や微粒子ハロゲン化銀等が添加されることによりハロゲン化銀粒子が結果的に成長する工程は含まれない。

一般式 (I-1)、一般式 (I-2)

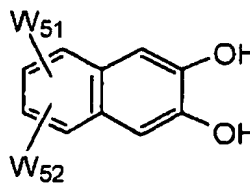
【 0 1 0 6 】

【化 9】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



【0107】

一般式 (I-1) および (I-2) において、 W_{51} 、 W_{52} はスルホ基または水素原子を表す。但し、 W_{51} 、 W_{52} の少なくとも 1 つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、3, 5-ジスルホカテコールジナトリウム塩、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。好ましい添加量は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、一般にはハロゲン化銀 1 モル当たり 0.0005 モルから 0.5 モル、より好ましくは 0.003 モルから 0.03 モルが用いられる。

【0108】

本発明の乳剤においては、脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイドに分散することが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2～10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3～8 の範囲である。水洗時の pAg も目的に応じて選べるが 5～10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。水洗後の分散に用いる保護コロイドに

は通常はゼラチンを用いるが、特に、分子量 28 万以上の成分を 30 質量%以上含有するような平均分子量の大きいアルカリ処理骨ゼラチンを用いると有利な場合がある。

【0109】

本発明の乳剤においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感の少なくとも 1 つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2 種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の製造法で製造される乳剤は、目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0110】

本発明の乳剤は、特にセレン増感することにより更なる感度向上が可能である。本発明で用いられるセレン増感について説明する。本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは 40℃ 以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭 44-15748 号、特公昭 43-13489 号、特開平 4-25832 号、特開平 4-109240 号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

【0111】

具体的な不安定型セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【 0 1 1 2 】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述べたが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【 0 1 1 3 】

本発明の乳剤で用いられる非不安定型セレン化合物としては、特公昭 4 6 - 4 5 5 3 号、特公昭 5 2 - 3 4 4 9 2 号および特公昭 5 2 - 3 4 4 9 1 号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

【 0 1 1 4 】

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は 1 種に限られず、上記セレン増感剤の 2 種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

【 0 1 1 5 】

本発明の乳剤で使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-8} モル以上である。より好ましくは 1×10^{-7} モル以上であり、且つ 5×10^{-5} モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は、好ましくは 40°C 以上であり、且つ 80°C 以下である。p A g および p H は任意である。例えば p H については、4 から 9 までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【0116】

セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい。また本発明の乳剤においては、好ましくはチオシアン酸塩を化学増感時にハロゲン化銀乳剤に添加する。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} モルから 1×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-5} モルから 5×10^{-3} モルである。

【0117】

前述の化学増感以外のカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せも、本発明のハロゲン化銀乳剤に対して好ましく使用でき、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5～10、pH5～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。

【0118】

貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素

原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0119】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。

【0120】

硫黄増感剤としては、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0121】

いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0122】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類

等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0123】

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16、P30（1966）に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0124】

本発明の乳剤を調製する際、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。金属としては、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Sc、Y、LaCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアナト、チオシアナト、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0125】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例 HCl 、 HBr など）あるいはハロゲン化アルカリ（例 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶性（例えば NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。米国特許第 3, 772, 031 号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te 以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0126】

本発明の乳剤で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3, 271, 157 号、同第 3, 531, 289 号、同 3, 574, 628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等に記載された (a) 有機チオエーテル類、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号等に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) アンモニア、(f) チオシアネート等があげられる。特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0127】

本発明の乳剤においては、銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。ここで銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する

化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{OK}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnOK_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0128】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0129】

本発明の乳剤において好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。特に好ましくは特開平2-191938号等に記載されているような、チオスルホン酸塩である。

【0130】

上記の銀に対する酸化剤の添加時期は、意図的な還元増感の開始前、開始後の還元増感中、還元増感終了直前または直後のいずれも可能であって、また数回に分けて添加してもよい。添加量は酸化剤の種類により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ の添加量で好ましく用いられる。

【0131】

本発明の乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3, 954, 474号、同3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0132】

前述以外に、本発明の乳剤の保存時のカブリ増加を抑える方法として、乳剤製造工程において亜塩素酸塩を添加することが非常に有効である。亜塩素酸塩は、亜塩素酸基と、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム基との塩であればいずれでもよいが、水溶性の高い塩が好ましい。中でも亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウムは特に好ましい。

【0133】

乳剤製造工程における亜塩素酸塩の添加時期については特に制限はなく、ハロ

ゲン化銀粒子形成工程、脱塩工程、分散工程、あるいは化学増感工程のいずれで添加しても効果を発現するが、あえて言うと化学増感の終了直前が好ましい。

亜塩素酸塩の添加量については、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} モル以上 10^{-3} モル以下で用いればよいが、 10^{-6} モル以上 10^{-4} モル以下で用いることが好ましい。

【0134】

本発明の乳剤は、メチン色素類その他の増感色素によって分光増感されることが好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ポロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0135】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の 5～6 員異節環核を適用することができる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第 2, 688, 545 号、同 2, 977, 229 号、同 3, 397, 060 号、同 3, 522, 052 号、同 3, 527, 641 号、同 3, 617, 293 号、同 3

、 6 2 8, 9 6 4 号、同 3, 6 6 6, 4 8 0 号、同 3, 6 7 2, 8 9 8 号、同 3, 6 7 9, 4 2 8 号、同 3, 7 0 3, 3 7 7 号、同 3, 7 6 9, 3 0 1 号、同 3, 8 1 4, 6 0 9 号、同 3, 8 3 7, 8 6 2 号、同 4, 0 2 6, 7 0 7 号、英国特許第 1, 3 4 4, 2 8 1 号、同 1, 5 0 7, 8 0 3 号、特公昭 4 3 - 4 9 3 6 号、同 5 3 - 1 2, 3 7 5 号、特開昭 5 2 - 1 1 0, 6 1 8 号、同 5 2 - 1 0 9, 9 2 5 号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を本発明の乳剤中に含んでもよい。

【 0 1 3 6 】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第 3, 6 2 8, 9 6 9 号、および同第 4, 2 2 5, 6 6 6 号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進行することも、特開昭 5 8 - 1 1 3, 9 2 8 号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第 4, 2 2 5, 6 6 6 号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第 4, 1 8 3, 7 5 6 号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【 0 1 3 7 】

本発明の乳剤への増感色素の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当り、 1.0×10^{-4} モル以上で用いることが好ましく、より好ましくは約 $1.5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルが有効である。

【 0 1 3 8 】

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I R カプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第 0 5 6 5

096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0139】

1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：
18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54～57行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：65頁1～2行、
20. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
21. 色素：65頁7～10行、
22. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、
24. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
25. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
26. カラードカプラー：65頁32～38行、

27. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
30. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
31. カプラー分散方法：66頁5～28行、
32. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
33. 感材の種類：66頁34～36行、
34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
35. バック層：67頁3～8行、
36. 現像処理全般：67頁9～11行、
37. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
38. 現像液添加剤：67頁31～44行、
39. 反転処理：67頁45～56行、
40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
41. 現像時間：68頁13～15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32～40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
46. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
47. 現像処理温度：70頁34～38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行

【0140】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、

マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を 0.1 ~ 2 モル/L の範囲で含有させることが好ましい。

【0141】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し本発明は、この実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

本実施例は、粒子厚みが 0.1 μm 以下のハロゲン化銀平板粒子において、主表面内の表面ヨード分布の粒子間での均一性および粒子内での均一性を高めたことによる効果を示す。また、主表面から粒子厚みの 20% の深さの位置の主表面と平行な平面内において、高ヨード含有相を環状に分布させることによる効果を示す。

【0142】

(ハロゲン化銀乳剤調製に用いたゼラチンとその製法)

以下の乳剤調製で保護コロイド分散媒として用いたゼラチン-1 ~ 3 は、以下の属性を持つゼラチンである。

ゼラチン-1 : 牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。

ゼラチン-2 : ゼラチン-1 の水溶液に、50℃、pH 9.0 の条件下で無水コハク酸を加えて化学反応させた後、残留するコハク酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の $-\text{NH}_2$ 基が化学修飾された数の割合 98%。

ゼラチン-3 : ゼラチン-1 に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を 15000 にした後に酵素を失活させ、更に 40℃、pH 6.0 の条件下で過酸化水素水を加えてゼラチン中のメチオニン残基を酸化し、その後過酸化水素を失活させてから乾燥させたゼラチン。ゼラチン中のメチオニン残基が酸化された数の割合 90% 以上。

上記のゼラチン-1 ~ 3 は、全て脱イオン処理をした後、5% 水溶液の 35℃ における pH が 6.0 となるように調整を行った。

【0143】

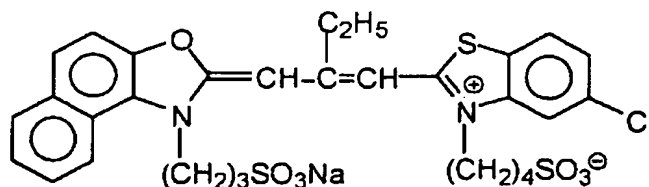
(ハロゲン化銀乳剤の分光増感に用いた増感色素の固体微分散物の調製)

以下の乳剤調製で、分光増感に使用した増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で調製した固体微分散物の形態にしてから使用した。例えば、増感色素 Exs-7 の固体微分散物を次のようにして調製した。NaNO₃ 0. 8 質量部および Na₂SO₄ 3. 2 質量部をイオン交換水 4 3 部に溶解し、増感色素 Exs-7 を 3 質量部を添加し、6 0℃の条件下でディゾルバー翼を用い 2 0 0 0 r p m で 2 0 分間分散することにより、増感色素 Exs-7 の固体微分散物を得た。

【0 1 4 4】

【化 1 0】

Exs-7



【0 1 4 5】

(比較例の乳剤 EM-1 A の調製)

KBr を 0. 6 2 g、前記のゼラチン-3 を 3. 1 g 含む水溶液 8 2 0 ミリリットル (以下、ミリリットルを「mL」とも表記する) を 3 5℃に保ち、攪拌した。(1 s t 液調製) Ag-1 水溶液 (1 0 0 mL 中に AgNO₃ を 4. 9 g 含有する) 2 4 mL と、X-1 水溶液 (1 0 0 mL 中に KBr を 4. 1 g 含有する) 2 4 mL、および G-1 水溶液 (1 0 0 mL 中に前記のゼラチン-3 を 3. 6 g 含有する) 1 1. 8 mL をトリプルジェット法で、一定の流量で 4 5 秒間にわたり添加した。(添加 1)。その後、KBr 1. 3 5 g を添加し、温度を 7 5℃に昇温して熟成した。熟成終了直前に、G-2 水溶液 (1 0 0 mL 中に前記のゼラチン-2 を 1 5. 0 g 含有する) 1 5 0 mL を添加し、次いで希硫酸を加えてバルク乳剤溶液の pH を 5. 6 に調整した。

【0 1 4 6】

次に Ag-1 水溶液 2 1. 6 mL を一定の流量で 1 分間かけて添加 (添加 2) した後、球相当径の平均が 1 8 nm の臭化銀微粒子の添加 (添加 3) を開始した

。添加 3 は、硝酸銀換算で 70.8 g の臭化銀微粒子を一定の流量で 47 分間にわたり添加することで行い、この時バルク乳剤溶液の pAg が 7.9 を保つように X-1 水溶液を添加して pAg の調節を行った。

【0147】

球相当径の平均が 18 nm の臭化銀微粒子は、特開平 10-239787 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0.7 mL のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 1.2 秒となるようにした。

【0148】

次に、Ag-2 水溶液（100 mL 中に $AgNO_3$ を 32.0 g 含有する）38.6 mL と、X-2 水溶液（100 mL 中に KBr を 26.0 g 含有する）をダブルジェット法で 5 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 8.15 を保つように行った。（添加 4）

【0149】

その後、G-3 水溶液（100 mL 中に前記のゼラチン-1 を 20.0 g 含有する）200 mL を添加してから、温度を 55℃ に降温した。次いで Ag-3 水溶液（100 mL 中に $AgNO_3$ を 10.0 g 含有する）85.9 mL と、X-3 水溶液（100 mL 中に KI を 2.5 g 含有する）282 mL をダブルジェット法で 5 分間にわたり添加した。（添加 5）

【0150】

次いでベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0.0007 g、2-メルカプトベンゾチアゾール 0.0045 g、6 シアノルテニウム (II) 酸カリウム 0.036 g を順次添加してから Ag-2 水溶液 175 mL と、X-2 水溶液をダブルジェット法で 29 分間にわたり添加した。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.9 を保つように行った。（添加 6）

【0151】

添加6の終了後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1を添加し、50℃でpH5.8、pAg8.8になるように調整した。

【0152】

得られた乳剤は、球相当径0.74 μm 、主表面の円相当径の平均値1.80 μm 、円相当径の変動係数25%、粒子厚みの平均値0.082 μm 、アスペクト比の平均値22、ヨード含有率の平均値4.8モル%、平行な主表面が(111)面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。また、主表面の円相当径が1.0 μm 以上の平板粒子は、いずれの粒子も粒子厚みが0.1 μm 以下であり、全投影面積の94%を占めていた。

【0153】

前記の主表面の円相当径が1.0 μm 以上の粒子から無作為に選んだ粒子について、個々の粒子の主表面内におけるヨード分布をTOF-SIMSにより調べた。本明細書本文に記載した方法でシリコンウエハ上にハロゲン化銀粒子を塗布した測定試料を作製し、一次イオンにGa⁺イオンを用い、加速電圧25 kVで、100 nmの空間分解能が得られる条件で測定した。この時試料は-120℃以下に冷却し、ヨードの二次イオンは負イオン測定モードで分析した。また、ヨードと同時にブロムも検出し、表面ヨード含有率を算出した。表面ヨード含有率は以下の式で表される。

【0154】

(表面ヨード含有率)

$$= \alpha \times (\text{ヨード検出強度}) / (\text{ブロム検出強度} + \alpha \times \text{ヨード検出強度})$$

α は、ブロムとヨードの二次イオン検出効率の差を補正するための装置定数である。個々の粒子毎に1個の粒子の表面ヨード分布を100 nm間隔のメッシュ状に測定して各測定点のヨード含有率の変動係数を求めた。

【0155】

主表面内のヨード分布を測定した後に、TOF-SIMS装置内のGa⁺イオンで試料の表面を平均の粒子厚みの20%の深さまでエッチングし、現れた面内

のヨード分布を前記の表面ヨード分布と同様に測定した。

【0156】

主表面内のヨード含有率の変動係数が小さい粒子から順に、全投影面積の70%に達するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値（以後SVAと称す）を求めたところ、 $SVA = 47\%$ であった。また、円相当径が $1.0\mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は3.7モル%であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7I_o < I_s < 1.3I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の45%であった。

【0157】

また、粒子厚みの20%の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の70~95%の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は30モル%、変動係数は平均で29%であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

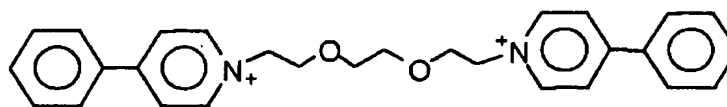
【0158】

前記で調製した乳剤に対し、下記化合物PRZ-1、および下記増感色素Exs-7、Exs-8、Exs-9を70:29:1のモル比で添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を97:3の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり 4.7×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤EM-1Aでは、前記PRZ-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 5.84×10^{-5} モルで、前記増感色素の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 1.46×10^{-3} モルの時に最適に化学増感された。

【0159】

【化 1 1】

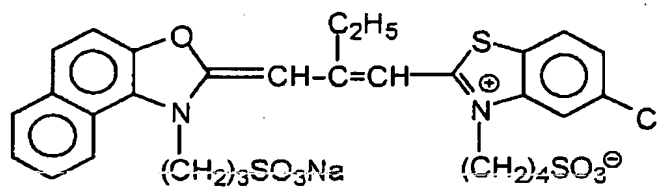
PRZ-1



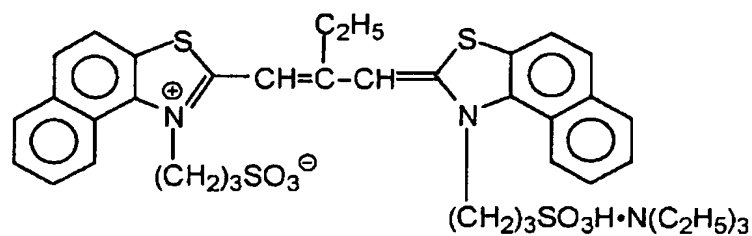
【0 1 6 0】

【化 1 2】

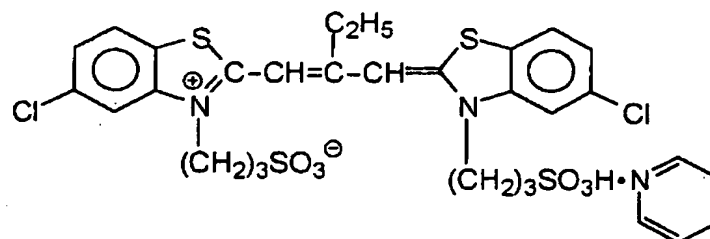
Exs-7



Exs-8



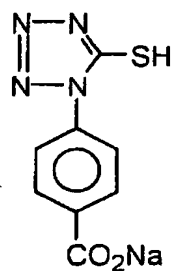
Exs-9



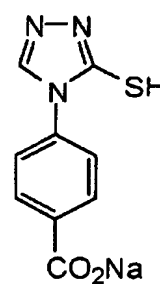
【0 1 6 1】

【化 1 3】

MER-1



MER-2



【 0 1 6 2 】

(本発明の乳剤 EM-1 B の調製)

前記の乳剤 EM-1 A の調製条件に対して、以下の変更を行なうことにより乳剤 EM-1 B を調製した。

【 0 1 6 3 】

(添加 4) は、A g-2 水溶液の添加量を 5 4 m L、A g-2 水溶液と X-2 水溶液の添加時間を 7 分間とした。

【 0 1 6 4 】

次いで、G-3 水溶液添加、温度を 5 5℃へ降温した後に行なう(添加 5)は、ヨードアセトアミド(本明細書本文に記載の沃化物イオン放出剤の例示化合物(2)) 7. 8 6 g を添加して十分に攪拌後、水酸化ナトリウムを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p H を 9. 5 とし、更に亜硫酸ナトリウム 6. 4 2 g を添加することにより反応容器内に沃化物イオンを放出させる工程に変更した。また、(添加 5)の後、硫酸を加えて反応容器内のバルク乳剤溶液の p H を 5. 6 にした。

更に、(添加 6)の A g-2 水溶液の添加量を 1 8 6 m L、A g-2 水溶液と X-2 水溶液の添加時間を 3 1 分間とした。

【 0 1 6 5 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状および A g I 含量の平均値は、前記 EM-1 A と殆ど同じであった。

前記 EM-1 A の場合と同様にして S V A を求めたところ、S V A = 4 5 % であった。また、円相当径が 1. 0 μ m 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 4. 2 モル%であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0. 7 I_o < I_s < 1. 3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 7 3 % であった。

【 0 1 6 6 】

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 5 % の距離だけ面の中心から離れた領域に

分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は25モル%、変動係数は平均で28%であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

尚、EM-1Bは、前記EM-1Aとほぼ同じ条件で化学増感を施した。

【0167】

(本発明の乳剤EM-1Cの調製)

前記の乳剤EM-1Bの調製条件に対して、(添加5)以降の工程の温度を40℃に変更することにより乳剤EM-1Cを調製した。

【0168】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびAgI含量の平均値は、前記EM-1Aと殆ど同じであった。

前記EM-1Aの場合と同様にしてSVAを求めたところ、 $SVA = 29\%$ であった。また、円相当径が $1.0\mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は4.0モル%であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7I_o < I_s < 1.3I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の83%であった。

【0169】

また、粒子厚みの20%の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の70~90%の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は24モル%、変動係数は平均で25%であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

尚、EM-1Cは、前記EM-1Aとほぼ同じ条件で化学増感を施した。

【0170】

(本発明の乳剤EM-1Dの調製)

前記の乳剤EM-1Bの調製条件に対して、(添加5)の工程の温度を30℃に変更し、(添加6)の工程の温度を40℃に変更することにより乳剤EM-1Dを調製した。

【 0 1 7 1 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含有率の平均値は、前記 EM-1 A と殆ど同じであった。

前記 EM-1 A の場合と同様にして SVA を求めたところ、 $SVA = 19\%$ であった。また、円相当径が $1.0 \mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 4.0 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 93% であり、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすものが全投影面積の 70% を越えていた。

【 0 1 7 2 】

また、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の $70 \sim 90\%$ の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 25 モル%、変動係数は平均で 21% であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

尚、EM-1 D は、前記 EM-1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

【 0 1 7 3 】

(本発明の乳剤 EM-1 E の調製)

前記の乳剤 EM-1 B の調製条件に対して、(添加 5) で添加するヨードアセトアミドの量を $3.93 g$ 、亜硫酸ナトリウムの量を $3.21 g$ に変更することにより乳剤 EM-1 E を調製した。

【 0 1 7 4 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布および粒子形状は前記 EM-1 A と殆ど同じであり、ヨード含有率の平均値は 2.4 モル% であった。

前記 EM-1 A の場合と同様にして SVA を求めたところ、 $SVA = 41\%$ であった。また、円相当径が $1.0 \mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 3.1 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満

たすものは全投影面積の 7 4 % であった。

【 0 1 7 5 】

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 5 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。但し、各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 2 0 モル%、変動係数は平均で 3 6 % であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状には分布していなかった。

尚、EM-1 E は、前記 EM-1 A とほぼ同じ条件で化学増感を施した。

【 0 1 7 6 】

(本発明の乳剤 EM-1 F の調製)

前記の乳剤 EM-1 D の調製条件に対して、(添加 5) で添加するヨードアセトアミドの量を 3. 9 3 g、亜硫酸ナトリウムの量を 3. 2 1 g に変更することにより乳剤 EM-1 F を調製した。

【 0 1 7 7 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布および粒子形状は前記 EM-1 A と殆ど同じであり、ヨード含有率の平均値は、2. 4 モル% であった。

前記 EM-1 A の場合と同様にして SVA を求めたところ、 $SVA = 25\%$ であった。また、円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 2. 9 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 9 3 % であり、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすものが全投影面積の 7 0 % を越えていた。

【 0 1 7 8 】

また、粒子厚みの 2 0 % の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 7 0 ~ 9 0 % の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。但し、各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 2 1 モル%、変動係数は平均で 3 7 % であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環

状には分布していなかった。

尚、EM-1 Fは、前記EM-1 Aとほぼ同じ条件で化学増感を施した。

【0 1 7 9】

前記の乳剤EM-1 A～1 Fについて4 0 0 k Vの透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの乳剤においても、全投影面積の5 0 %以上の粒子が粒子外周部に1 粒子当たり1 0 本以上の転位線を有していた。但し、EM-1 A、1 B、1 C、1 Dは粒子外周部のあらゆる部位に転位線が存在していたが、EM-1 Eおよび1 Fは頂点近傍に転位線が局在しており、辺部には殆ど転位線が観察されなかった。また、EM-1 Bおよび1 Eは、主表面上の中心領域の一部に特異的に多くの転位線が存在する粒子が散見された。

【0 1 8 0】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記表1に示すような塗布条件で、前記の乳剤EM-1 A～1 Fの塗布を行った。

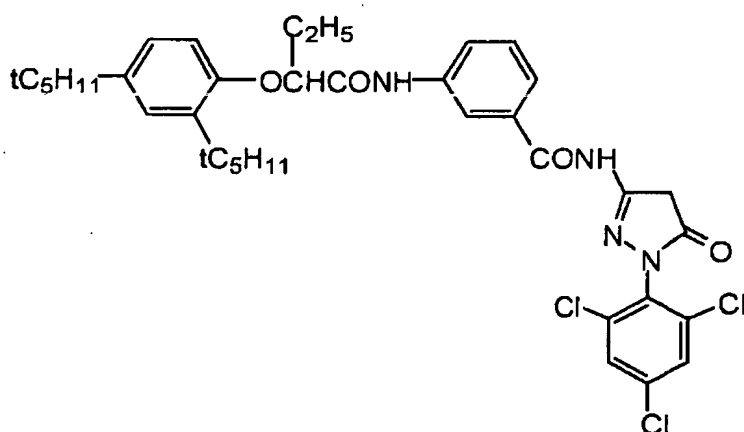
【0 1 8 1】

【表 1】

表 - 1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・ 乳剤…各種の乳剤

(銀 1.63×10^{-2} モル/ m^2)・ カプラー (2.26×10^{-3} モル/ m^2)・ トリクレシルフォスフェート (1.32g/ m^2)・ ゼラチン (3.24g/ m^2)

(2) 保護層

・ 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ m^2)・ ゼラチン (1.80g/ m^2)

【0182】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50(カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、後述の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定す

ることにより写真性能の評価を行った。

【0183】

また、圧力に対する耐性の評価は、前述の塗布試料を、温度 25℃、相対湿度 55% の環境下で 10 秒間、30 度の角度で折り曲げ処理を行い、前記と同様の露光と現像処理を行った試料を用いて行った。これらの試料の折り曲げた部分と折り曲げなかった部分の写真性能を比較することで圧力に対する耐性を評価することができる。

【0184】

富士写真フイルム（株）製ネガプロセサー F P - 3 5 0 を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量はその母液タンク容量の 3 倍になるまで）処理した。

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	2 分 4 5 秒	3 8℃	4 5 m L
漂 白	1 分 0 0 秒	3 8℃	2 0 m L
漂白液オーバーフローは 漂白定着タンクに全量流入			
漂白定着	3 分 1 5 秒	3 8℃	3 0 m L
水洗(1)	4 0 秒	3 5℃	(2)から(1)への 向流配管方式
水洗(2)	1 分 0 0 秒	3 5℃	3 0 m L
安 定	4 0 秒	3 8℃	2 0 m L
乾 燥	1 分 1 5 秒	5 5℃	

* 補充量は 35 mm 巾 1.1 m 長さ当たり (24 Ex. 1 本相当)

【0185】

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン -1, 1-ジホスホン酸	2.0	2.0

亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-〔N-エチル-N-(β-ヒドロキシ エチル)アミノ〕-2-メチルアニリン 硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10

【0186】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15.0mL
水を加えて	1.0L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3

【0187】

(漂白定着液)

タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸		
第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/L)	240.0mL	400.0mL

アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3

【0188】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム0.15g/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0189】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2

(平均重合度10)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
--------------------	------

1, 2, 4-トリアゾール	1.3
----------------	-----

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
--	------

水を加えて	1.0 L
-------	-------

pH	8.5
----	-----

【0190】

塗布した乳剤の属性と写真性能の評価を行った結果を、下記の表2に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(乳剤EM-1Aの感度を100とした。)

【0191】

また、圧力に対する耐性の評価結果は、(圧力による濃度の変化率) で表示した。この値は、折り曲げなかった部分において濃度2.2を与える露光量で折り

曲げ部を露光したときに得られる濃度を（折り曲げ部の濃度）としたとき、下式で算出される値である。

【0192】

（圧力による濃度の変化率）

$$= \left(\left(\text{折り曲げ部の濃度} \right) / 2.2 - 1 \right) \times 100 \quad (\%)$$

式中の2.2は、折り曲げなかった部分の濃度である。（圧力による濃度の変化率）が0に近いほど、圧力を受けたことにより生じる写真性能の変化の幅が小さく好ましい。

【0193】

【表2】

表 2

乳 剤	0.7 μ <ls<1.3 μ を満たす粒子の投影面積比率 (%)	SVA値 (%)	粒子厚みの20%の深さの、主表面と平行な面内におけるヨード分布	感度*1	圧力による濃度の変化率 (%)
EM-1A 比較例	45	47	ヨード含有率が最大となる測定点が環状に分布	100	-25
EM-1B 本発明	73	45	ヨード含有率が最大となる測定点が環状に分布	133	-14
EM-1C 本発明	83	29	ヨード含有率が最大となる測定点が環状に分布	180	-3
EM-1D 本発明	93	19	ヨード含有率が最大となる測定点が環状に分布	188	-1
EM-1E 本発明	74	41	ヨード含有率が最大となる測定点は環状には分布していない	108	-19
EM-1F 本発明	93	25	ヨード含有率が最大となる測定点は環状には分布していない	160	-3

*1: 感度はEM-1Aの感度を100としたときの相対値

【0194】

EM-1AとEM-1B～1Dの比較より、本発明の主表面内のヨード含有率の粒子間および粒子内の変動係数が小さいハロゲン化銀平板粒子よりなる乳剤は、高感度で、かつ圧力を受けたことにより生じる写真性能の変化が小さく好まし

い。

【0195】

また、粒子厚みの20%の深さまでエッチングした後に現れた面内においてヨード含有率が最大となる測定点が面の中心を囲む環状に分布している本発明の乳剤は、環状に分布していない本発明の乳剤よりも高感度であることが、EM-1Bと1Eの比較、およびEM-1Dと1Fの比較よりわかる。

【0196】

(実施例2)

本実施例では、実施例1の本発明の乳剤から高ヨード含有相の形成方法を変え、ハロゲン化銀粒子を絶対温度6°Kに冷却した環境下で325nmの電磁波を照射した場合の575nm近傍の誘導蛍光が強くなるように調製することによる効果を示す。

【0197】

(本発明の乳剤EM-2Aの調製)

実施例1の乳剤EM-1Aの調製条件に対して以下の変更を行なうことにより乳剤EM-2Aを調製した。

(添加4) およびG-3水溶液の添加終了後、温度を50℃に降温した。KBr 6.0gを添加し反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.5にした。更に2分後に球相当径の平均が9.5nmの沃化銀微粒子の添加(添加5-1)を開始し、その10秒後にAg-2水溶液とX-2水溶液のダブルジェット法による添加(添加5-2)を開始した。前記(添加5-1)は、硝酸銀換算で7.2gの沃化銀微粒子を一定の流量で2.1分間にわたり添加することで行った。(添加5-2)については、Ag-2水溶液51.3mLを一定の流量で4.8分開にわたり添加し、同時にX-2水溶液の添加をバルク乳剤溶液のpAgが9.5を保つように行った。

【0198】

球相当径の平均が9.5nmの沃化銀微粒子は、特開平10-239787号の図1に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が0

7 mL のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 0.4 秒となるようにした。

【 0 1 9 9 】

次いで温度を 40℃ に降温してから、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2-メルカプトベンゾチアゾール、6 シアノルテニウム (II) 酸カリウムを EM-1 A と同様に添加し、その後 (添加 6) を Ag-2 水溶液 128 mL と、X-2 水溶液をダブルジェット法で 21.3 分間にわたり添加することで行なった。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.9 を保つように行った。(添加 6) 以降の条件は乳剤 EM-1 A と同様に行なった。

【 0 2 0 0 】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含有率の平均値は、前記 EM-1 A と殆ど同じであった。

前記 EM-1 A の場合と同様にして SVA を求めたところ、 $SVA = 20\%$ であった。また、円相当径が $1.0 \mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 4.0 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 90% であり、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすものが全投影面積の 70% を越えていた。

【 0 2 0 1 】

また、粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の $70 \sim 90\%$ の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 24 モル%、変動係数は平均で 21% であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

【 0 2 0 2 】

(本発明の乳剤 EM-2 B の調製)

前記の乳剤 EM-2A の調製条件に対して以下の変更を行なうことにより乳剤 EM-2B を調製した。

前記（添加 5-1）は、硝酸銀換算で 3.6 g の沃化銀微粒子を一定の流量で 1.0 分間にわたり添加することで行った。（添加 5-2）については、Ag-2 水溶液 25.7 mL を一定の流量で 2.4 分開にわたり添加し、同時に X-2 水溶液の添加をバルク乳剤溶液の pAg が 9.5 を保つように行った。

【0203】

また、（添加 6）は Ag-2 水溶液 165 mL と、X-2 水溶液をダブルジェット法で 27.5 分間にわたり添加することで行なった。この時、Ag-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.9 を保つように行った。（添加 6）以降の条件は乳剤 EM-1A と同様に行なった。

【0204】

得られた乳剤の粒子サイズ分布および粒子形状は前記 EM-1A と殆ど同じであり、ヨード含有率の平均値は 2.4 モル%であった。

前記 EM-1A の場合と同様にして SVA を求めたところ、 $SVA = 27\%$ であった。また、円相当径が $1.0 \mu m$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 2.8 モル%であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 91%であり、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすものが全投影面積の 70%を越えていた。

【0205】

また、粒子厚みの 20%の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布は、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 70~90%の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 20 モル%、変動係数は平均で 38%であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状には分布していなかった。

【0206】

前記の乳剤 EM-2 A と 2 B について 4 0 0 k V の透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの乳剤においても、全投影面積の 5 0 % 以上の粒子が粒子外周部に 1 粒子当たり 1 0 本以上の転位線を有していた。但し、EM-2 A は粒子外周部のあらゆる部位に転位線が存在していたが、EM-2 B は頂点近傍に転位線が局在しており、辺部には殆ど転位線が観察されなかった。

【 0 2 0 7 】

また、前記の乳剤 EM-2 A および 2 B と、実施例 1 の乳剤 EM-1 A ~ 1 F を、下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に、乳剤そのものだけ塗布した。

これらの試料を液体ヘリウムを用いて絶対温度 6 ° K に冷却し、3 2 5 n m の電磁波を照射して、誘導蛍光スペクトルを測定したところ、EM-2 A および 2 B は 5 7 5 n m 近傍に明確な誘導蛍光が観測され、その強度は 4 9 0 ~ 5 6 0 n m の波長領域に生じる蛍光の強度の 1 / 3 を超えていた。それに対し EM-1 A ~ 1 F は 5 7 5 n m 近傍の誘導蛍光が明確でなく、その強度は 4 9 0 ~ 5 6 0 n m の波長領域に生じる蛍光の強度の 1 / 3 未満であった。

【 0 2 0 8 】

前記の乳剤 EM-2 A および 2 B と、実施例 1 の乳剤 EM-1 A、1 D、1 F を、実施例 1 と同じ条件で塗布を行い、写真性能および圧力に対する耐性の評価を行った。結果を下記の表 3 に示す。（感度は乳剤 EM-1 A の感度を 1 0 0 としたときの相対値で表示した。）

【表 3】

表 3

乳 剤	0.7 μ m<ls<1.3 μ mを満たす 粒子の投影 面積比率 (%)	SVA値 (%)	粒子厚みの 20%の深さの、 主表面と平行な 面内における ヨード分布	575nm 近傍の 誘導蛍光 の強度*1	感度*2	圧力による 濃度の 変化率 (%)
EM-1A 比較例	45	47	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	100	-25
EM-1D 本発明	93	19	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	188	-1
EM-1F 本発明	93	25	ヨード含有率が 最大となる測定 点は環状には 分布していない	弱	160	-3
EM-2A 本発明	90	20	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	強	200	-1
EM-2B 本発明	91	27	ヨード含有率が 最大となる測定 点は環状には 分布していない	強	170	-1

*1: 575nm近傍の誘導蛍光の強度が「強」とは、490～560nmの波長範囲内に生じる最大の蛍光強度の1/3以上の強度であることを指し、強度が「弱」とはそれ以下の弱い強度であることを指す。

*2: 感度はEM-1Aの感度を100としたときの相対値

【0209】

高ヨード含有層の形成を沃化銀微粒子を用いた方法で行なうと、極低温下での誘導蛍光において575nm近傍の蛍光の割合が多くなる。この時、本発明の効果が顕著に現れることが表3の結果よりわかる。すなわち、絶対温度6°Kで325nmの電磁波を照射した場合の575nm近傍の誘導蛍光が強い乳剤EM-2Aは、575nm近傍の誘導蛍光が弱い乳剤EM-1Dよりも主表面のヨード含有率の粒子間での均一性および粒子内での均一性の両方で若干劣っているものの、感度が高い。同様の関係は、ヨード含有率が最大となる測定点の環状分布を持たない乳剤EM-1EとEM-2Bの間でも見られた。

【0210】

(実施例3)

本実施例では、主表面の円相当径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の領域の平板乳剤における本発明の効果を示す。

(比較例の乳剤 EM-3A の調製)

KBr を 0.90 g 、実施例 1 のゼラチン-3 を 4.0 g 含む水溶液 1100 mL を 35°C に保ち、攪拌した。(1st 液調製) Ag-1 水溶液(100 mL 中に AgNO_3 を 0.53 g 含有する) 37 mL と、X-1 水溶液(100 mL 中に KBr を 0.6 g 含有する) 37 mL 、および G-1 水溶液(100 mL 中に前記のゼラチン-3 を 1.8 g 含有する) 18 mL をトリプルジェット法で、一定の流量で 53 秒間にわたり添加した。(添加 1) その後、温度を 75°C に昇温して熟成した。熟成終了直前に、G-2 水溶液(100 mL 中に前記のゼラチン-2 を 15.0 g 含有する) 100 mL を添加し、次いで希硫酸を加えてバルク乳剤溶液の pH を 5.6 に調整し、さらに KBr 0.88 g を添加した。

【0211】

次に Ag-2 水溶液(100 mL 中に AgNO_3 を 32.0 g 含有する) 35.9 mL と、X-2 水溶液(100 mL 中に KBr を 26.0 g 含有する) 34.4 mL を流量加速しながら 29 分間にわたり添加した。(添加 2) この時、流量加速は、添加終了時の流量が添加開始時の流量の 2.7 倍となるように行なった。その後、球相当径の平均が 16 nm でヨード含有率 2.9 モル%の沃臭化銀微粒子の添加(添加 3)を開始した。添加 3 は、硝酸銀換算で 80.7 g の臭化銀微粒子を一定の流量で 63 分間にわたり添加することで行い、この時バルク乳剤溶液の pAg が 8.03 を保つように X-3 水溶液(100 mL 中に KBr を 5.1 g 含有する)を添加して pAg の調節を行った。

【0212】

球相当径の平均が 16 nm の臭化銀微粒子は、特開平 $10-239787$ 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0.1 mL のものをを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 0.4 秒となるようにした

【 0 2 1 3 】

次に、A g - 2 水溶液 1 1 4 m L と、X - 2 水溶液をダブルジェット法で 2 4 分間にわたり添加した。この時、A g - 2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X - 2 水溶液の添加は最初の 1 5 分間は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 1 5 を保つように行い、その後バルク乳剤溶液の p A g が 7 . 6 5 を保つように行なった。（添加 4）

【 0 2 1 4 】

その後、G - 3 水溶液（1 0 0 m L 中に前記のゼラチン - 1 を 1 0 . 0 g 含有する）1 3 5 m L を添加してから、温度を 5 5 ° C に降温し、さらに K B r 2 . 4 g、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0 . 0 0 0 8 g を順次添加した。次いで A g - 4 水溶液（1 0 0 m L 中に A g N O ₃ を 1 0 . 0 g 含有する）8 8 . 0 m L と、X - 4 水溶液（1 0 0 m L 中に K I を 2 . 5 g 含有する）2 9 1 m L をダブルジェット法で 5 分間にわたり添加した。（添加 5）

【 0 2 1 5 】

その後、2 - メルカプトベンゾチアゾール 0 . 0 0 1 5 g を添加してから温度を 4 0 ° C に降温した。次いで A g - 2 水溶液 8 7 . 9 m L と X - 2 水溶液をダブルジェット法で 1 2 分間に渡り添加した。この時 A g - 2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X - 2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 9 . 7 0 を保つように行なった。（添加 6）

【 0 2 1 6 】

さらに、6 シアノルテニウム（II）酸カリウム 0 . 0 0 6 g を添加してから、A g - 2 水溶液 1 1 5 m L と、X - 2 水溶液をダブルジェット法で 3 9 分間にわたり添加した。この時、A g - 2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X - 2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8 . 2 5 を保つように行った。（添加 7）

【 0 2 1 7 】

添加 7 の終了後、K B r 6 . 4 g を添加してから、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、N a O H、前記のゼラチン -

1 を添加し、50℃で pH 5.8、pAg 8.8 になるように調整した。

【0218】

得られた乳剤は、球相当径 $1.07\ \mu\text{m}$ 、主表面の円相当径の平均値 $3.05\ \mu\text{m}$ 、粒子厚みの平均値 $0.088\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値 34、ヨード含有率の平均値 4.8 モル%、平行な主表面が (111) 面であるハロゲン化銀平板粒子より成っていた。また、主表面の円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の平板粒子は、いずれの粒子も粒子厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、全投影面積の 98% を占めていた。

【0219】

実施例 1 と同様に、前記の主表面の円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子について、個々の粒子の主表面内におけるヨード分布を TOF-SIMS により調べた。また、主表面を平均の粒子厚みの 20% の深さまでエッチングし、現れた面内のヨード分布を前記の表面ヨード分布と同様に測定した。

【0220】

主表面内のヨード含有率の変動係数が小さい粒子から順に、全投影面積の 70% に達するまで粒子を選び出し、それらの変動係数の平均値 SVA を実施例 1 同様に求めたところ、 $SVA = 50\%$ であった。また、円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 3.5 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満たすものは全投影面積の 48% であった。

【0221】

粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布については、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 75~95% の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 29 モル%、変動係数は平均で 29% であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

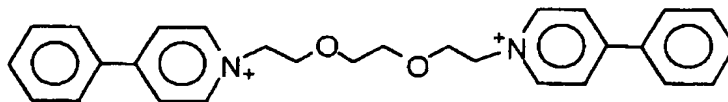
【0222】

前記で調製した乳剤に対し、下記化合物PRZ-1、および下記増感色素Exs-7、Exs-8、Exs-9を70:29:1のモル比で添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を97:3の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-4} モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤EM-3Aでは、前記PRZ-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 4.58×10^{-5} モルで、前記増感色素の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 1.05×10^{-3} モルの時に最適に化学増感された。

【0223】

【化14】

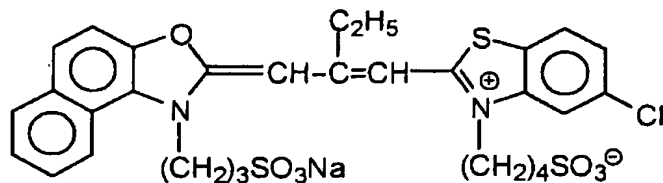
PRZ-1



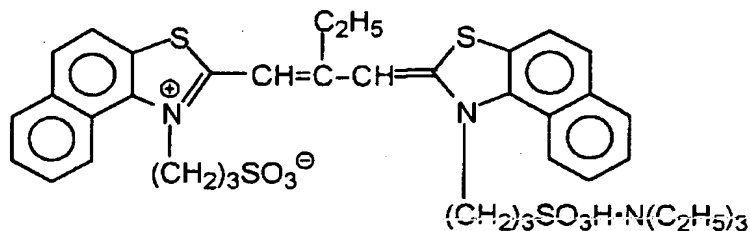
【0224】

【化 15】

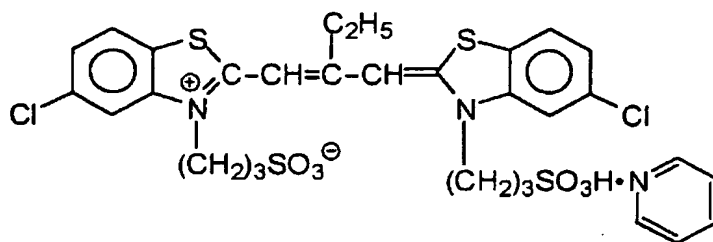
Exs-7



Exs-8



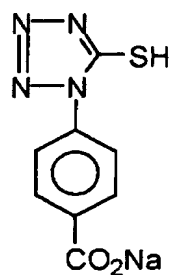
Exs-9



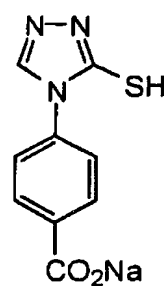
【0225】

【化 16】

MER-1



MER-2



【0226】

(本発明の乳剤 EM-3B の調製)

前記の乳剤 EM-3A の調製条件に対して以下の変更を行なうことにより乳剤 EM-3B を調製した。

(添加 4) および G-3 水溶液の添加終了後、温度を 50℃ に降温した。KBr 11.4g を添加し反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.5 にし、さ

らにベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0.0008 g を添加した。その 2 分後に球相当径の平均が 9.5 nm の沃化銀微粒子の添加（添加 5-1）を開始し、その 10 秒後に A g-2 水溶液と X-2 水溶液のダブルジェット法による添加（添加 5-2）を開始した。前記（添加 5-1）は、硝酸銀換算で 7.4 g の沃化銀微粒子を一定の流量で 2.1 分間にわたり添加することで行った。（添加 5-2）については、A g-2 水溶液 52.9 mL を一定の流量で 5.7 分間にわたり添加し、同時に X-2 水溶液の添加をバルク乳剤溶液の p A g が 9.5 を保つように行った。球相当径の平均が 9.5 nm の沃化銀微粒子は、特開平 10-239787 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成し、その後直ちにホストとなるハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤に添加した。前記混合器は混合空間の体積が 0.7 mL のものを用い、混合器に導入された水溶性銀塩、水溶性ハライドおよびゼラチンの添加液が混合器の混合空間に滞在する時間が 0.4 秒となるようにした。

【0227】

その後、2-メルカプトベンゾチアゾール 0.0015 g を添加してから、温度を 40℃ に降温した。次いで A g-2 水溶液 39.4 mL と X-2 水溶液をダブルジェット法で 5.5 分間に渡り添加した。この時 A g-2 水溶液の添加は一定の流量で行い、X-2 水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 9.90 を保つように行なった。（添加 6）

【0228】

さらに 6 シアノルテニウム（II）酸カリウムを EM-3 A と同様に添加し、その後（添加 7）以降の工程を EM-3 A と同様に行なった。

【0229】

得られた乳剤の粒子サイズ分布、粒子形状およびヨード含有率の平均値は、前記 EM-3 A と殆ど同じであった。

前記 EM-3 A の場合と同様にして S V A を求めたところ、S V A = 20% であった。また、円相当径が 1.0 μ m 以上の粒子から無作為に選んだ粒子の主表面のヨード含有率の平均値 I_o は 3.8 モル% であった。これらの粒子のうち主表面のヨード含有率の粒子内平均値 I_s が $0.7 I_o < I_s < 1.3 I_o$ の関係を満

たすものは全投影面積の 86% であり、 $0.8 I_o < I_s < 1.2 I_o$ の関係を満たすものが全投影面積の 70% を越えていた。

【0230】

粒子厚みの 20% の深さまでエッチングした後に現れた面内のヨード分布については、ヨード含有率が最大となる測定点が、面の中心からの方位に拘らず、面の中心から輪郭線までの距離の 75~90% の距離だけ面の中心から離れた領域に分布していた。各方位におけるヨード含有率の最大値を平均した値は 24 モル%、変動係数は平均で 23% であり、ヨード含有率が最大となる測定点は環状に分布していた。

【0231】

前記の乳剤 EM-3A と 3B について 400 kV の透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの乳剤においても、全投影面積の 50% 以上の粒子が粒子外周部に 1 粒子当たり 10 本以上の転位線を有していた。

【0232】

また、実施例 2 と同様の方法で絶対温度 6° K での誘導蛍光スペクトルを測定したところ、EM-3B は 575 nm 近傍に明確な誘導蛍光が観測され、その強度は 490~560 nm の波長領域に生じる蛍光の強度の 1/3 を超えていた。それに対し EM-3A は 575 nm 近傍の誘導蛍光が明確でなく、その強度は 490~560 nm の波長領域に生じる蛍光の強度の 1/3 未満であった。

【0233】

前記の乳剤 EM-3A および 3B を、実施例 1, 2 と同様の条件で塗布を行い、写真性能および圧力に対する耐性の評価を行った。結果を下記の表 4 に示す。(感度は乳剤 EM-3A の感度を 100 としたときの相対値で表示した。)

【0234】

【表 4】

表 4

乳 剤	0.710<Is< 1.310を満たす 粒子の投影 面積比率 (%)	SVA値 (%)	粒子厚みの 20%の深さの、 主表面と平行な 面内における ヨード分布	575nm 近傍の 誘導蛍光 の強度*1	感度*2	圧力による 濃度の 変化率 (%)
EM-3A 比較例	48	50	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	100	-35
EM-3B 本発明	86	20	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	強	217	-2

*1: 575nm近傍の誘導蛍光の強度が「強」とは、490～560nmの波長範囲内に生じる最大の蛍光強度の1/3以上の強度であることを指し、強度が「弱」とはそれ以下の弱い強度であることを指す。

*2: 感度はEM-3Aの感度を100としたときの相対値

【0235】

本実施例は、主表面の円相当径が実施例2の1.80 μ mより大きい3.05 μ mとなっているが、EM-3A（比較例）とEM-3B（本発明）の関係は、実施例2のEM-1A（比較例）とEM-2A（本発明）の関係と基本的に同じである。これらの乳剤性能の比較より、主表面の円相当径が大きい場合に本発明の効果がより顕著に発現することがわかる。

【0236】

(実施例4)

前記の実施例1および2で調製したハロゲン化銀乳剤EM-1A～1FとEM-2A～2Bを、以下に述べるカラーネガ多層感光材料の第5層（中感度赤感乳剤層）に導入して、感度、圧力性および保存性の評価を行った。

【0237】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326（チバ・ガイギーCiba-Geigy社製）2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140

℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μ mのPEN（ポリエチレンナフタレート）フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技法：公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0238】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して（10cc/m²、バーコーター使用）、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている）。

【0239】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μ mの酸化スズ-酸化アンチモン複合物（比抵抗は5 Ω ・cm）の微粒子粉末の分散物（2次凝集粒子径約0.08 μ m）を、0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.02g/m²、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005g/m²及びレゾルシン0.22g/m²とともに塗布した。

【0240】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15質量％）で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄（比表面積 $43\text{ m}^2/\text{g}$ 、長軸 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 、単軸 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量％で処理されている） $0.06\text{ g}/\text{m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2\text{ g}/\text{m}^2$ （酸化鉄の分散はオープンニダーとサンドミルで実施した）、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3\text{ g}/\text{m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子（ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）と3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15質量％）で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ（ $0.15\text{ }\mu\text{m}$ ）をそれぞれ $10\text{ mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C ）。X-ライト（ブルーフィルター）での磁気記録層のDBの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 $7.3\times 10^4\text{ A}/\text{m}$ 、角形比は65％であった。

【0241】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース（ $25\text{ mg}/\text{m}^2$ ）、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ （化合物a、 $6\text{ mg}/\text{m}^2$ ）/ $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ （化合物b、 $9\text{ mg}/\text{m}^2$ ）混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル（1/1）中で 105°C で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル（10倍量）に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物（平均粒径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ）にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子（ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）と研磨剤の3-ポリ（重合度15）オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン（15質量％）で被覆された酸化アルミ（ $0.15\text{ }\mu\text{m}$ ）をそれぞれ $15\text{ mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C ）。滑り層は、動摩擦係数0.06（ $5\text{ mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100 g 、スピード $6\text{ cm}/\text{分}$ ）、

静摩擦係数 0. 0 7 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0. 1 2 と優れた特性であった。

【 0 2 4 2 】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料を作製した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	U V : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている) 各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【 0 2 4 3 】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 1 5 5
沃臭化銀乳剤 T	銀	0. 0 1
ゼラチン		0. 8 7
E x C - 1		0. 0 0 2
E x C - 3		0. 0 0 2
C p d - 2		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 0 4
H B S - 2		0. 0 0 2

【 0 2 4 4 】

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 6 6
ゼラチン		0. 4 0 7
E x M - 1		0. 0 5 0

E x F - 1	2. 0 × 1 0 ⁻³
H B S - 1	0. 0 7 4
固体分散染料 E x F - 2	0. 0 1 5
固体分散染料 E x F - 3	0. 0 2 0

【 0 2 4 5 】

第 3 層 (中間層)

沃臭化銀乳剤 R	0. 0 2 0
E x C - 2	0. 0 2 2
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 5
ゼラチン	0. 2 9 4

【 0 2 4 6 】

第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤 M	銀	0. 0 6 5
塩沃臭化銀乳剤 L	銀	0. 2 5 8
E x C - 1		0. 1 0 9
E x C - 3		0. 0 4 4
E x C - 4		0. 0 7 2
E x C - 5		0. 0 1 1
E x C - 6		0. 0 0 3
C p d - 2		0. 0 2 5
C p d - 4		0. 0 2 5
H B S - 1		0. 1 7
ゼラチン		0. 8 0

【 0 2 4 7 】

第 5 層 (中感度赤感乳剤層)

実施例 1 および 2 の沃臭化銀乳剤	銀	0. 8 3
E x C - 1		0. 1 4
E x C - 2		0. 0 2 6
E x C - 3		0. 0 2 0

Exc-4	0. 1 2
Exc-5	0. 0 1 6
Exc-6	0. 0 0 7
Cpd-2	0. 0 3 6
Cpd-4	0. 0 2 8
HBS-1	0. 1 6
ゼラチン	1. 1 8

【0248】

第6層（高感度赤感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤K	銀	1. 4 7
Exc-1		0. 1 8
Exc-3		0. 0 7
Exc-6		0. 0 2 9
Exc-7		0. 0 1 0
ExY-5		0. 0 0 8
Cpd-2		0. 0 4 6
Cpd-4		0. 0 7 7
HBS-1		0. 2 5
HBS-2		0. 1 2
ゼラチン		2. 1 2

【0249】

第7層（中間層）

Cpd-1	0. 0 8 9
固体分散染料ExF-4	0. 0 3 0
HBS-1	0. 0 5 0
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 8 3
ゼラチン	0. 8 4

【0250】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤 J	銀	0. 5 6 0
C p d - 4		0. 0 3 0
E x M - 2		0. 0 9 6
E x M - 3		0. 0 2 8
E x Y - 1		0. 0 3 1
E x G - 1		0. 0 0 6
H B S - 1		0. 0 8 5
H B S - 3		0. 0 0 3
ゼラチン		0. 5 8

【 0 2 5 1 】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤 I	銀	0. 3 9
塩沃臭化銀乳剤 H	銀	0. 2 8
沃臭化銀乳剤 G	銀	0. 3 5
E x M - 2		0. 3 6
E x M - 3		0. 0 4 5
E x G - 1		0. 0 0 5
H B S - 1		0. 2 8
H B S - 3		0. 0 1
H S B - 4		0. 2 7
ゼラチン		1. 3 9

【 0 2 5 2 】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 G	銀	0. 3 0
沃臭化銀乳剤 F	銀	0. 1 8
E x C - 6		0. 0 0 9
E x M - 2		0. 0 3 1
E x M - 3		0. 0 2 9
E x Y - 1		0. 0 0 6

ExM-4	0.028
ExG-1	0.005
HBS-1	0.064
HBS-3	2.1×10^{-3}
ゼラチン	0.44

【0253】

第11層（高感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤E	銀	0.99
ExC-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013
ExG-1		0.005
Cpd-4		0.007
HBS-1		0.18
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099
ゼラチン		1.11

【0254】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	0.047
Cpd-1		0.16
固体分散染料ExF-6		0.015
油溶性染料ExF-5		0.010
HBS-1		0.082
ゼラチン		1.057

【0255】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤 D	銀	0. 1 8
沃臭化銀乳剤 B	銀	0. 2 0
塩沃臭化銀乳剤 C	銀	0. 0 7
E x C - 1		0. 0 4 1
E x C - 8		0. 0 1 2
E x Y - 1		0. 0 3 5
E x Y - 2		0. 7 1
E x Y - 3		0. 1 0
E x Y - 4		0. 0 0 5
C p d - 2		0. 1 0
C p d - 3		$4. 0 \times 10^{-3}$
H B S - 1		0. 2 4
ゼラチン		1. 4 1

【 0 2 5 6 】

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 A	銀	0. 7 5
E x C - 1		0. 0 1 3
E x Y - 2		0. 3 1
E x Y - 3		0. 0 5
E x Y - 6		0. 0 6 2
C p d - 2		0. 0 7 5
C p d - 3		$1. 0 \times 10^{-3}$
H B S - 1		0. 1 0
ゼラチン		0. 9 1

【 0 2 5 7 】

第 1 5 層 (第 1 保護層)

沃臭化銀乳剤 R	銀	0. 3 0
U V - 1		0. 2 1

UV-2	0.13
UV-3	0.20
UV-4	0.025
F-18	0.009
F-19	0.005
F-20	0.005
HBS-1	0.12
HBS-4	5.0×10^{-2}
ゼラチン	2.3

【0258】

第16層（第2保護層）

H-1	0.40
B-1（直径1.7 μ m）	5.0×10^{-2}
B-2（直径1.7 μ m）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75

【0259】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0260】

上記のカラーネガ多層感光材料に用いたハロゲン化銀乳剤（実施例1および2で調製した乳剤は除く）の製法および特性値を以下に示す。

（ハロゲン化銀乳剤調製に用いたゼラチンとその製法）

以下の乳剤調製で保護コロイド分散媒として用いたゼラチン-1～5は、以下の属性を持つゼラチンである。

【0261】

ゼラチン-1：実施例1のゼラチン-1と同じ。

ゼラチン-2：実施例1のゼラチン-2と同じ。

ゼラチン-4：ゼラチン-1に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を15000にした後、酵素を失活させて乾燥させたゼラチン。

ゼラチン-5：ゼラチン-1の水溶液に、50℃、pH9.0の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基が化学修飾された数の割合95%。

ゼラチン-6：ゼラチン-1の水溶液に、50℃、pH9.0の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基が化学修飾された数の割合95%。

上記のゼラチン-1～6は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の35℃におけるpHが6.0となるように調整を行った。

【0262】

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤A～Mを調製した。

(乳剤Aの製法)

フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃を316.7g含む水溶液1583mLと、KBrを221.5g、ゼラチン-4を52.7g含む水溶液1583mLとをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBrを52.8g加えて、AgNO₃を398.2g含む水溶液2485mLと、KBrを291.1g含む水溶液2581mLとをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBrを44.8g添加した。その後、40℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5を92.3gおよびKBrを79.2gを添加し、AgNO₃を510.3g含む水溶液1594.7mLと、KBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して10分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.90に保った。

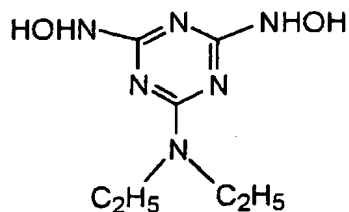
【0263】

水洗した後、ゼラチン-1を加えpHを5.7、pAgを8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の質量を131.8g、ゼラチン質量を64.1gに調整し、種乳剤とした。実施例1のゼラチン-2を46g、KBrを1.7g含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃を7.0g含む水溶液67.6mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgおよび二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃を105.6g含む水溶液328mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズの沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が27mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.60に保った。AgNO₃を45.6g含む水溶液121.3mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.60に保った。82℃に昇温し、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.80に調整した後、前述した沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃を66.4g含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.80に保った。水洗した後、ゼラチン-1を添加し40℃でpHを5.8、pAgを8.7に調整した。TAZ-1を添加した後、60℃に昇温した。下記増感色素Exs-2およびExs-3を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時にMER-1およびMER-2を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1モルあたり10⁻¹から10⁻⁸モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

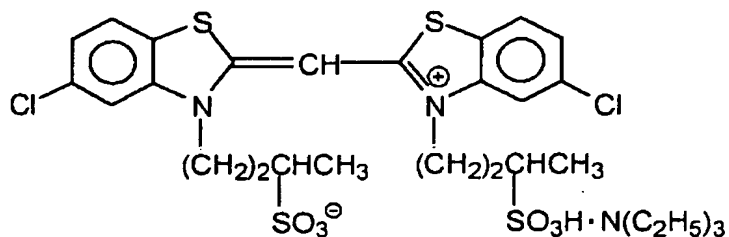
【0264】

【化 17】

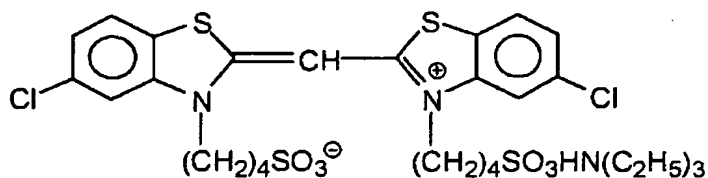
TAZ-1



Exs-2



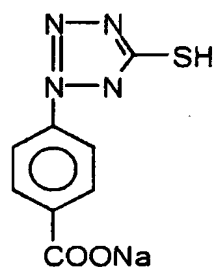
Exs-3



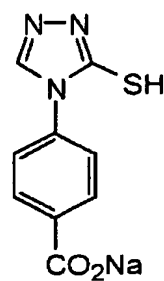
【0265】

【化 18】

MER-1



MER-2



【0266】

(乳剤Bの製法)

ゼラチン-5を0.96g、KBrを0.9g含む水溶液1192mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃を1.49g含む水溶液37.5mLとKBrを1.05g含む水溶液37.5mLとをダブルジェット法で30秒間に

渡り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6を35g添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素6mgを添加した。AgNO₃を29g含む水溶液116mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15に保った。AgNO₃を110.2g含む水溶液440.6mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.85に保った。AgNO₃を24.1g含む水溶液96.5mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.85に保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整した。

【0267】

前述した沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃を57g含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.75になるようにKBr水溶液で調整した。乳剤Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0268】

(乳剤Cの製法)

ゼラチン-5を1.02g、KBrを0.9g含む水溶液1192mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃を4.47g含む水溶液42mLと、KBrを3.16g含む水溶液42mLとをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、63℃に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6を41.2gおよびNaClを18.5g添加した。pHを7.2に調整した後、ジメチルアミンボランを8mg添加した。AgNO₃を26g含む水溶液203mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8倍になるように添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAg

を 8.65 に保った。A g N O₃ を 110.2 g 含む水溶液 440.6 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 24 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 2.3 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8.50 に保った。1 N のチオシアン酸カリウム水溶液 10.7 mL を添加した後、A g N O₃ を 24.1 g を含む水溶液 153.5 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 2 分 30 秒間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8.05 に保った。K B r 水溶液を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9.25 に調整した。前述した沃化銀微粒子乳剤を K I 質量換算で 6.4 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O₃ を 57 g 含む水溶液 404 mL を 45 分間に渡り添加した。この時、添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 8.65 になるように K B r 水溶液で調整した。乳剤 A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 6 9 】

(乳剤 D の製法)

乳剤 C の調製において核形成時の A g N O₃ 添加量を 2.3 倍に変更した。そして、最終の A g N O₃ 57 g を含む水溶液 404 mL の添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g が 6.85 になるように、K B r 水溶液で調整するように変更した。それ以外は乳剤 C とほぼ同様にして調製した。

【 0 2 7 0 】

(乳剤 E の製法)

ゼラチン-5 を 0.38 g および K B r を 0.9 g を含む水溶液 1200 mL を 60℃ に保ち、p H を 2.0 に調整し激しく攪拌した。A g N O₃ を 1.03 g 含む水溶液と K B r を 0.88 g、K I を 0.09 g 含む水溶液とをダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。熟成終了後、ゼラチン-2 を 12.8 g 添加した。p H を 5.9 に調整した後、K B r を 2.99 g、N a C l を 6.2 g 添加した。A g N O₃ を 27.3 g 含む水溶液 60.7 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 39 分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤

溶液の pAg を 9.05 に保った。 $AgNO_3$ を 65.6 g 含む水溶液と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2.1 倍になるように流量加速して 46 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 6.5 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.05 に保った。

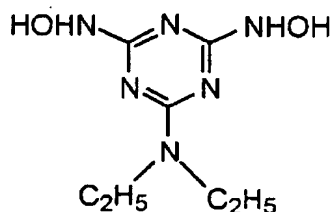
【0271】

二酸化チオ尿素 1.5 mg を添加した後、 $AgNO_3$ を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 16 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.70 になるように KBr 水溶液の添加を調節した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、 KBr を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.80 に調整して、前記の沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに $AgNO_3$ を 88.5 g 含む水溶液 300 mL を 10 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg が 7.40 になるように KBr 水溶液の添加を調節した。水洗した後、ゼラチン-1 を添加し、40℃で pH を 6.5、 pAg を 8.2 に調整し、次いで TAZ-1 を添加した。58℃に昇温後、増感色素 Exs-1、Exs-4 および Exs-5 を添加し、次いでチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセロウレアを順次添加して最適に化学増感した。化学増感終了時に MER-1 および MER-2 を添加した。

【0272】

【化19】

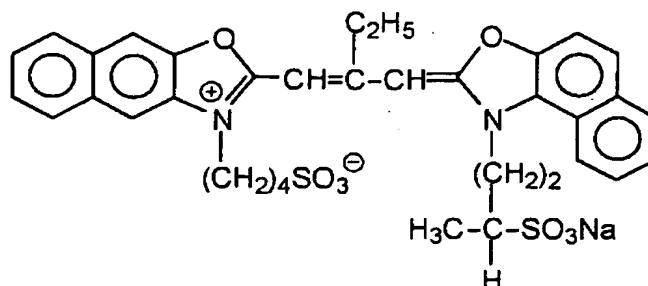
TAZ-1



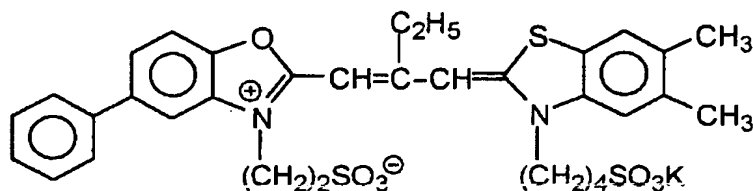
【0273】

【化 20】

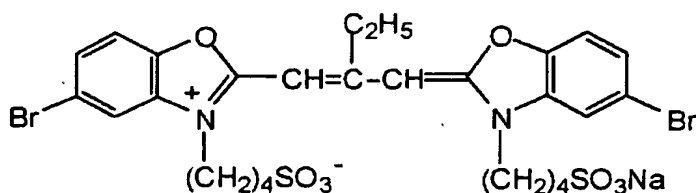
Exs-4



Exs-5



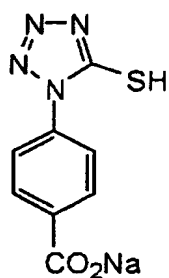
Exs-1



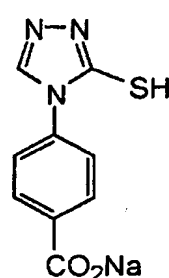
【0274】

【化 21】

MER-1



MER-2



【0275】

(乳剤 F の製法)

ゼラチン-5を0.75gおよびKBrを0.9gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃を1.85g含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液とをダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5を20g添加した。pHを5.9

に調整した後、KBrを2.9g添加した。AgNO₃を27.4g含む水溶液288mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、乳剤Aの調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.40に保った。KBrを2.5g添加した後、AgNO₃を87.7g含む水溶液とKBr水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、前記の沃化銀微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。AgNO₃を41.8g含む水溶液132mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時における反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.15になるようにKBr水溶液の添加を調整した。pHを7.3に調整し、二酸化チオ尿素1mgを添加した。KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に調整した後、前記の沃化銀微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃を66.4g含む水溶液609mLを10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。水洗した後、ゼラチン-1を添加し、40℃でpHを6.5、pAgを8.2に調整し、次いでTAZ-1を添加した。増感色素Exs-1、Exs-4およびExs-5を添加した後、前記の乳剤Eと同様に最適に化学増感を行った。

【0276】

(乳剤Gの製法)

ゼラチン-4を0.70g、KBrを0.9g、KIを0.175g、乳剤Dの調製で使用した変成シリコンオイルを0.2g含む水溶液1200mLを33℃に保ち、pHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃を1.8g含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液を、ダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。62℃に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-6を27.8g添加した。pHを6.3に調製した後、KBrを2.9g添加した。AgNO₃を27.58g含む水溶液27

0 mL と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 3 7 分間に渡り添加した。この時、実施例 1 と同様に特開平 1 0 - 2 3 9 7 8 7 号の図 1 に記載された構造の混合器を用いて形成した沃化銀微粒子を、沃化銀含有率が 4 . 1 m o l % になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9 . 1 5 に保った。K B r を 2 . 6 g 添加した後、A g N O ₃ を 8 7 . 7 g 含む水溶液と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 . 1 倍になるように流量加速して 4 9 分間に渡り添加した。この時、前記の添加前直前混合して調製した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 7 . 9 m o l % になるように同時に流量加速し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 9 . 3 0 に保った。二酸化チオ尿素 1 m g を添加した後、A g N O ₃ を 4 1 . 8 g 含む水溶液 1 3 2 m L と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 2 0 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液の p A g が 7 . 9 0 になるように K B r 水溶液の添加を調整した。7 8 °C に昇温し、p H を 9 . 1 に調整した後、K B r を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 7 0 にした。乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を K I 質量換算で 5 . 7 3 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O ₃ を 6 6 . 4 g 含む水溶液 3 2 1 m L を 4 分間に渡り添加した。添加初期の 2 分間は K B r 水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 8 . 7 0 に保った。水洗後、乳剤 E と同様に化学増感を行った。

【 0 2 7 7 】

(乳剤 H の製法)

ゼラチン-1 を 1 7 . 8 g 、K B r を 6 . 2 g 、K I を 0 . 4 6 g 含む水溶液を 4 5 °C に保ち激しく攪拌した。A g N O ₃ を 1 1 . 8 5 g 含む水溶液と K B r を 3 . 8 g 含む水溶液とをダブルジェット法で 4 5 秒間に渡り添加した。6 3 °C に昇温後、ゼラチン-1 を 2 4 . 1 g 添加し、熟成した。熟成終了後、A g N O ₃ を 1 3 3 . 4 g 含む水溶液と K B r 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2 . 6 倍になるように 2 0 分間に渡って添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の p A g を 7 . 6 0 に保った。また添加開始 1 0 分後に K ₂ I r C l ₆ を 0 . 1 m g 添加した。N a C l を 7 g 添加した後、A g N O ₃ を 4 5 . 6 g 含む水溶液と K B r 水溶液とをダブルジェット法で 1 2 分間に渡って添加

した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 6.90 に保った。また添加開始から 6 分間に渡って黄血塩を 29 mg 含む水溶液 100 mL を添加した。KBr を 14.4 g 添加した後、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.3 g 添加した。添加終了後、直ちに $AgNO_3$ を 42.7 g 含む水溶液と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 11 分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 6.90 に保った。乳剤 E とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 7 8 】

(乳剤 I の製法)

乳剤 H の調製において核形成時の温度を 35℃ に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

【 0 2 7 9 】

(乳剤 J の製法)

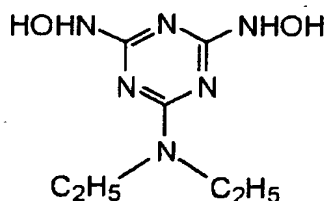
ゼラチン-4 を 0.75 g および KBr を 0.9 g 含む水溶液 1200 mL を 39℃ に保ち、 pH を 1.8 に調整し激しく攪拌した。 $AgNO_3$ を 0.34 g 含む水溶液と 1.5 mol % の KI を含む KBr 水溶液とをダブルジェット法で 16 秒間に渡り添加した。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。54℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、ゼラチン-5 を 20 g 添加した。 pH を 5.9 に調整した後、KBr を 2.9 g 添加した。二酸化チオ尿素を 3 mg 添加した後、 $AgNO_3$ を 28.8 g 含む水溶液 288 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 58 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 4.1 mol % になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.40 に保った。KBr 2.5 g を添加した後、 $AgNO_3$ を 87.7 g 含む水溶液と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 69 分間に渡り添加した。この時、前記の沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有率が 10.5 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に保った。 $AgNO_3$ を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 27 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内に

おけるバルク乳剤溶液の pAg を 8.15 になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、 KBr を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に調整した後、前記の沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに $AgNO_3$ を 66.4 g 含む水溶液 609 mL を 11 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は KBr 水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.50 に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し、 $40^\circ C$ で pH を 6.5、 pAg を 8.2 に調整した。その後、 $TAZ-1$ を添加し、 $56^\circ C$ に昇温した。下記増感色素 $Exs-1$ および $Exs-6$ を添加し、その後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、 N,N -ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に $MER-1$ および $MER-2$ を添加した。

【0280】

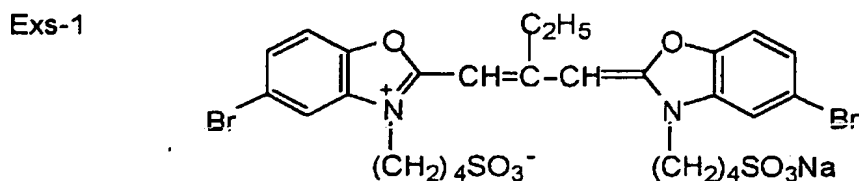
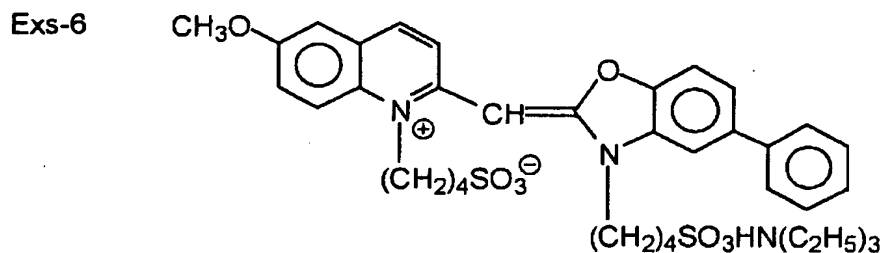
【化22】

TAZ-1



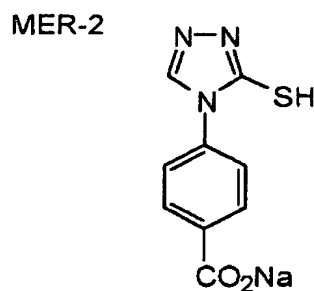
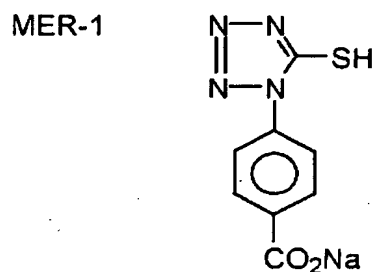
【0281】

【化 23】



【0282】

【化 24】



【0283】

(乳剤Kの製法)

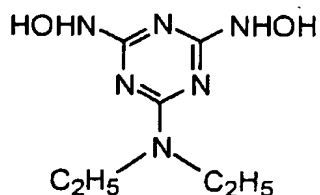
ゼラチン-5を0.38gおよびKBrを0.9g含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃を1.03g含む水溶液と、KBrを0.88gおよびKIを0.09g含む水溶液とをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、ゼラチン-6を12.8g添加した。pHを5.9に調整した後、KBrを2.99g、NaClを6.2g添加した。AgNO₃を27.3g含む水溶液60.7mLとKBr水溶液とをダブルジェット法で39分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤

溶液の pAg を 9.05 に保った。 $AgNO_3$ を 65.6 g 含む水溶液と KBr 水溶液とをダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2.1 倍になるように流量加速して 46 分間に渡り添加した。この時、乳剤 A の調製で使用した沃化銀微粒子乳剤を沃化銀含有量が 6.5 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.05 に保った。二酸化チオ尿素を 1.5 mg 添加した後、 $AgNO_3$ を 41.8 g 含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液とをダブルジェット法で 16 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液の pAg が 7.70 になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、 KBr を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液の pAg を 9.80 に調整した。前記の沃化銀微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに $AgNO_3$ を 88.5 g 含む水溶液 300 mL を 10 分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内におけるバルク乳剤溶液の pAg が 7.40 になるように KBr 水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチン-1 を添加し、40℃で pH を 6.5、 pAg を 8.2 に調整した。TAZ-1 を添加した後、58℃に昇温した。下記増感色素 Exs-7、Exs-8 および Exs-9 を添加した後、 K_2IrCl_6 、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時にMER-1 およびMER-2 を添加した。

【0284】

【化25】

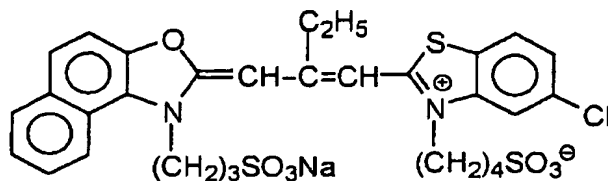
TAZ-1



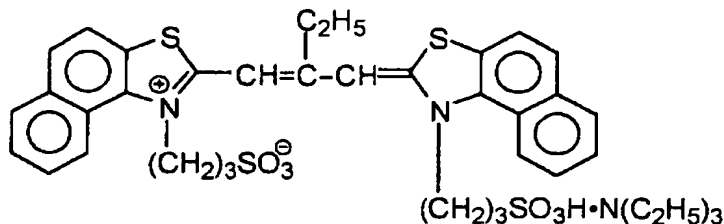
【0285】

【化 26】

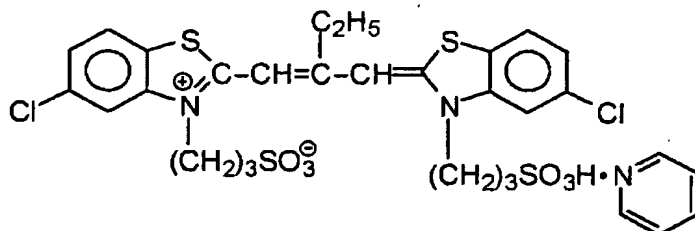
Exs-7



Exs-8



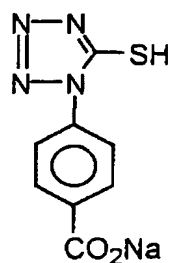
Exs-9



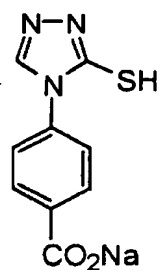
【0286】

【化 27】

MER-1



MER-2



【0287】

(乳剤LおよびMの製法)

乳剤Hまたは乳剤I とほぼ同様にして調製した。但し化学増感は乳剤K とほぼ同様の方法で行った。

前記のハロゲン化銀乳剤の特性値を表5 にまとめて示した。表面ヨード含有率はXPSにより下記の如く調べることができる。試料を 1×10 torr以下の真空中で -115°C まで冷却し、プローブX線としてMgK α をX線源電圧8k

V、X線電流20mAで照射し、Ag 3d 5/2、Br 3d、I 3d 5/2電子について測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。なお、前記の乳剤D～Qのハロゲン化銀粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0288】

【表 5】

乳剂 No.	等価円相当直径 (μm) 変動係数(%)	粒子厚み (μm) 変動係数 (%)	アスペクト比 変動係数 (%)	平板度	双晶面間隔 (μm) 変動係数 (%)	主表面が(111) 面の平板粒子が 全投影面積に 占める割合(%)	側面での (100)面 比率(%)	ヨード含率 (モル%) 変動係数 (%)	クロル 含率 (モル%)	表面 ヨード含率 (モル%)
A	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
B	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
C	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
D	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
E	2.38 20	0.138 20	17 23	125	0.013 19	98	23	5 6	1	1.6
F	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
G	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
H	0.44 16	0.220 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1.0
I	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1.0
J	2.25 31	0.107 19	21 34	197	0.013 33	99	20	7.2 7	0	2.4
K	2.38 20	0.138 20	17 23	125	0.013 19	98	23	5 6	1	1.6
L	0.44 17	0.220 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1.0
M	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 6	2	0.5
N	0.07	0.070	1	—	—	—	—	1	0	—
O	0.07	0.070	1	—	—	—	—	0.9	0	—

【0289】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 3 を次の方法で分散した。即ち、水 2 1 . 7 m L 及び 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 m L、並びに 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度 1 0）0 . 5 g とを 7 0 0 m L のポットミルに入れ、染料 E x F - 2 を 5 . 0 g と酸化ジルコニウムビーズ（直径 1 m m）5 0 0 m L を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の B O 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、1 2 . 5 % ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 2 4 μ m であった。

【 0 2 9 0 】

同様にして、E x F - 4 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 4 5 μ m であった。E x F - 2 は欧州特許出願公開（E P）第 5 4 9 , 4 8 9 A 号明細書の実施例 1 に記載の微小析出（M i c r o p r e c i p i t a t i o n）分散方法により分散した。平均粒径は 0 . 0 6 μ m であった。

【 0 2 9 1 】

E x F - 6 の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を 1 8 % 含む E x F - 6 のウェットケーキ 2 8 0 0 g に 4 0 0 0 g の水及び W - 2 の 3 % 溶液を 3 7 6 g 加えて攪拌し、E x F - 6 の濃度 3 2 % のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（U V M - 2）に平均粒径 0 . 5 m m のジルコニアビーズを 1 7 0 0 m L 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c、吐出量 0 . 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。平均粒径は 0 . 5 2 μ m であった。

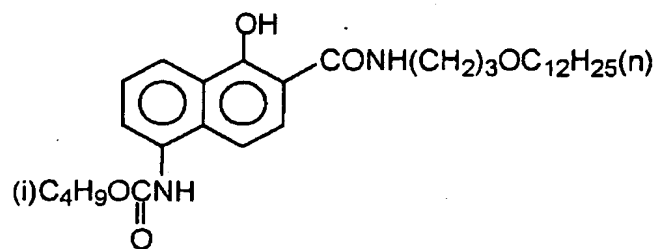
【 0 2 9 2 】

上記各層の形成に用いた化合物は以下に示す通りである。

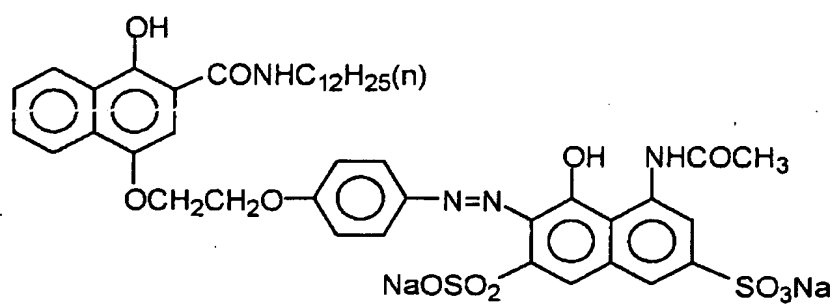
【 0 2 9 3 】

【化 2 8】

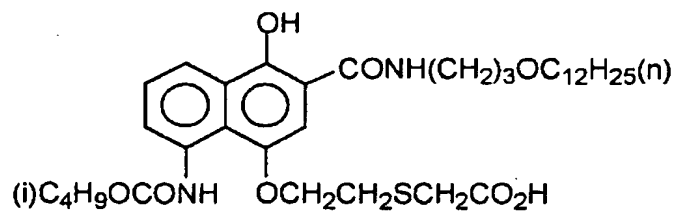
ExC-1



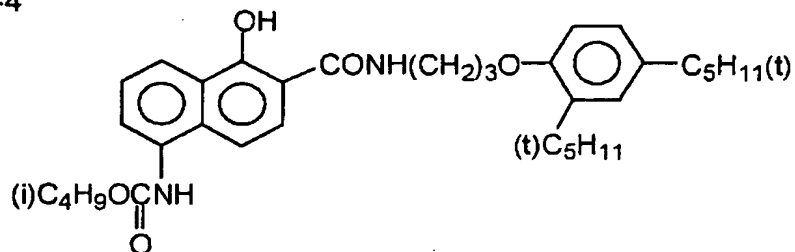
ExC-2



ExC-3



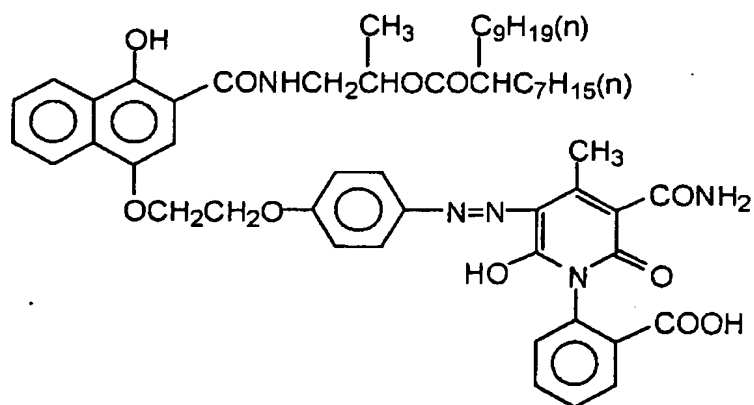
ExC-4



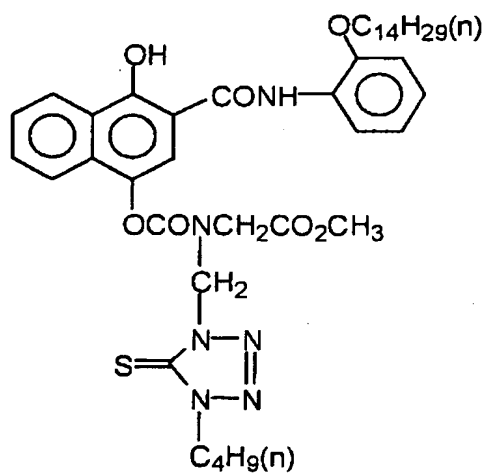
【 0 2 9 4】

【化 29】

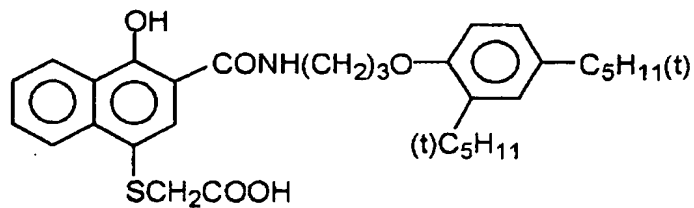
ExC-5



ExC-6



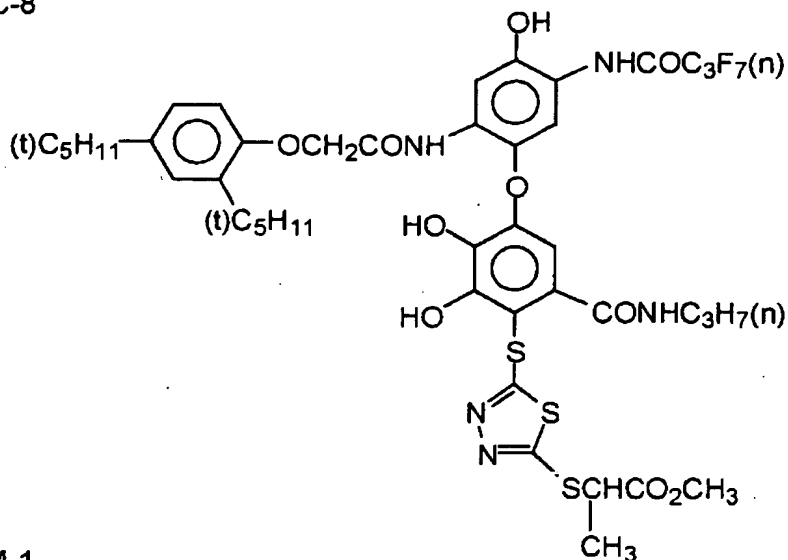
ExC-7



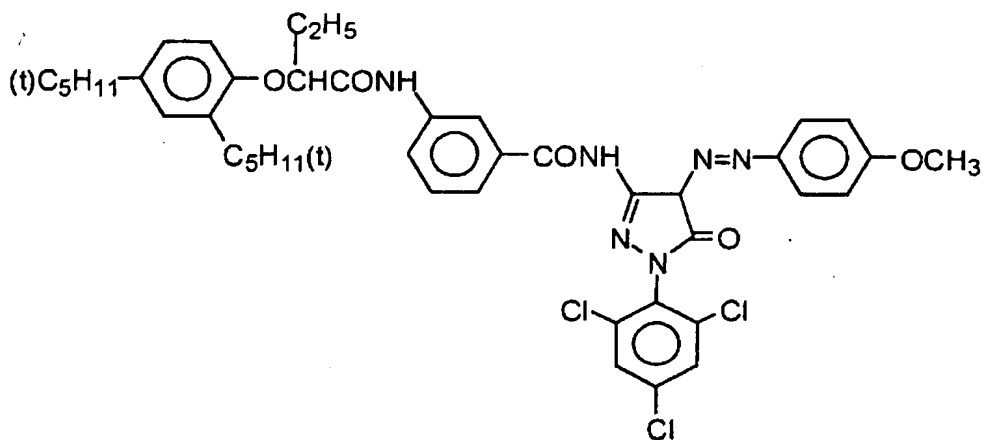
【0295】

【化 3 0】

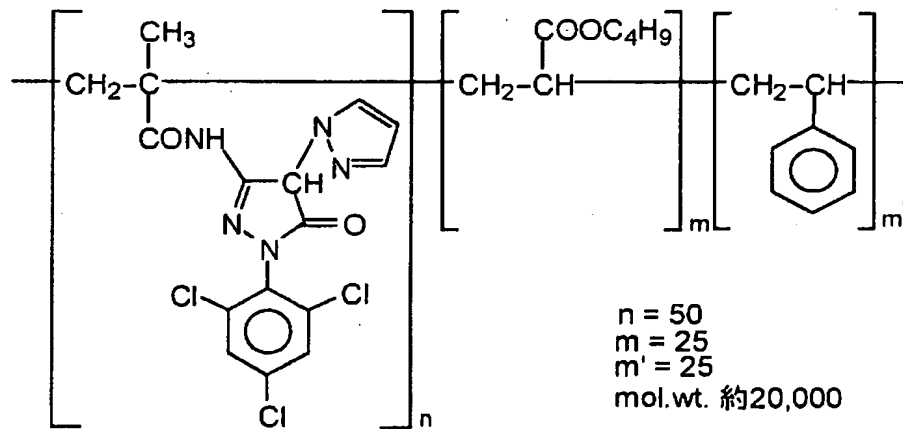
ExC-8



ExM-1



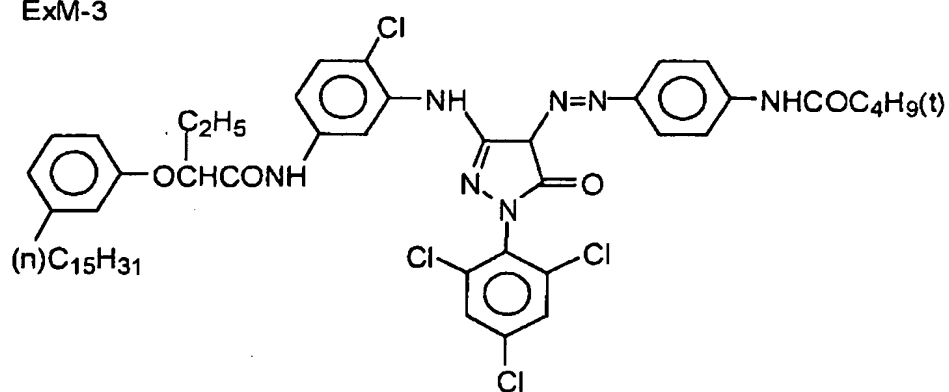
ExM-2



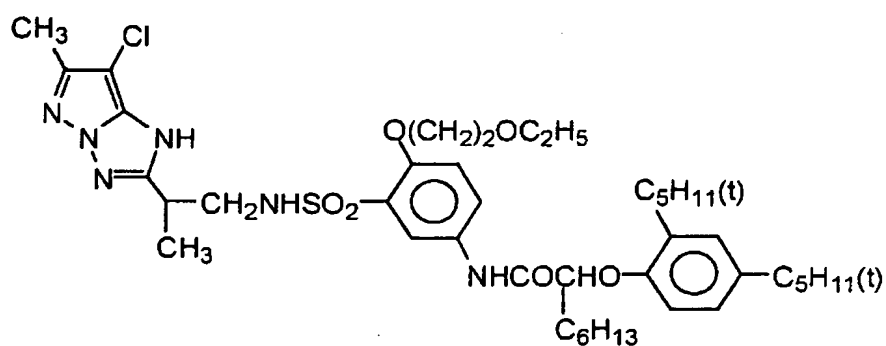
【 0 2 9 6 】

【化 3 1】

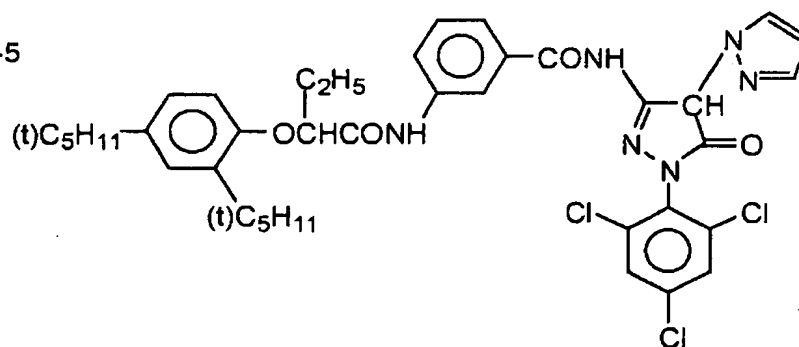
ExM-3



ExM-4



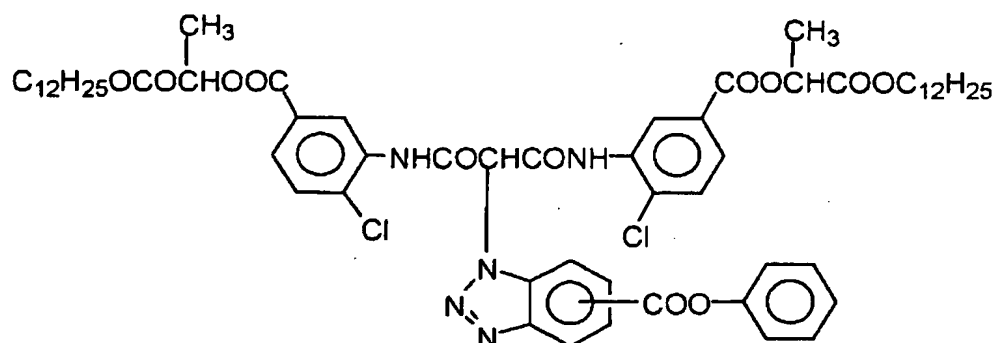
ExM-5



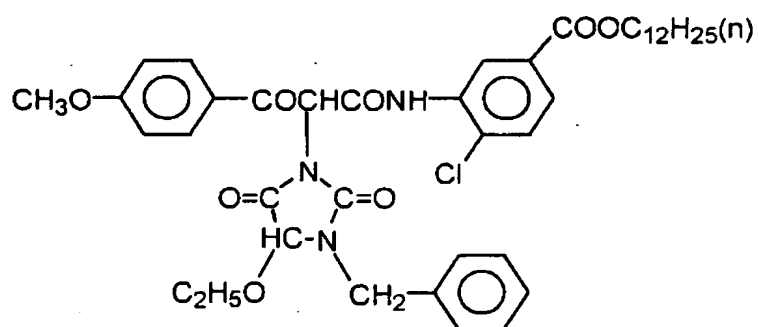
【 0 2 9 7】

【化 3 2】

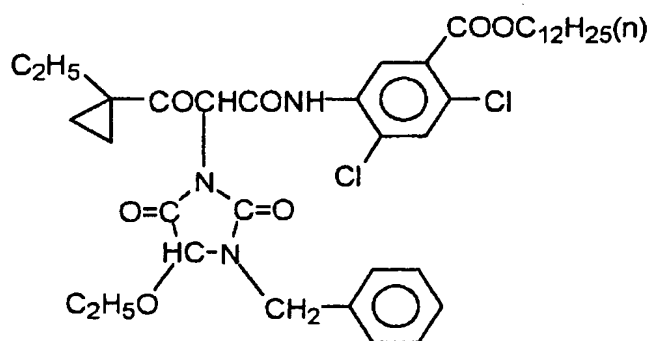
ExY-1



ExY-2



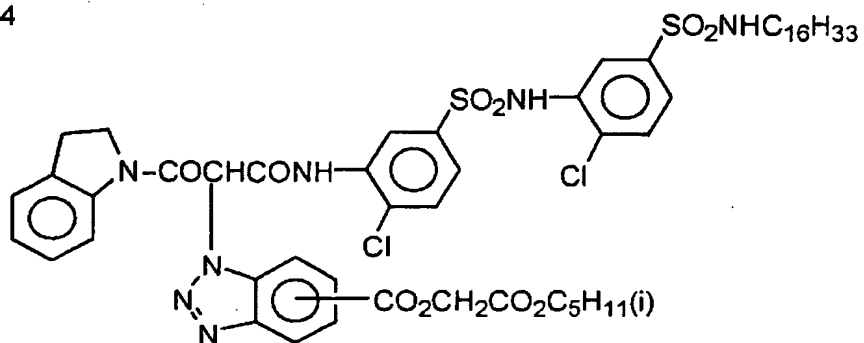
ExY-3



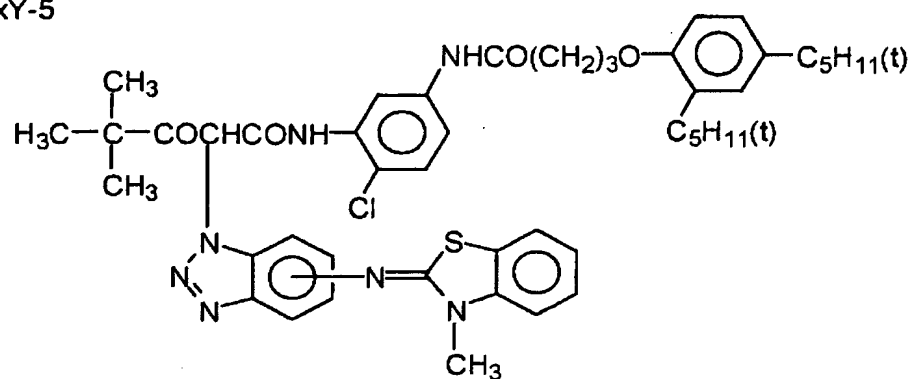
【 0 2 9 8 】

【化 3 3】

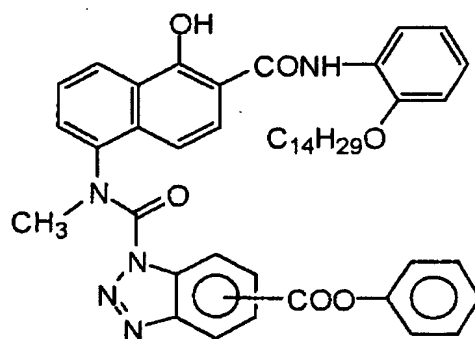
ExY-4



ExY-5



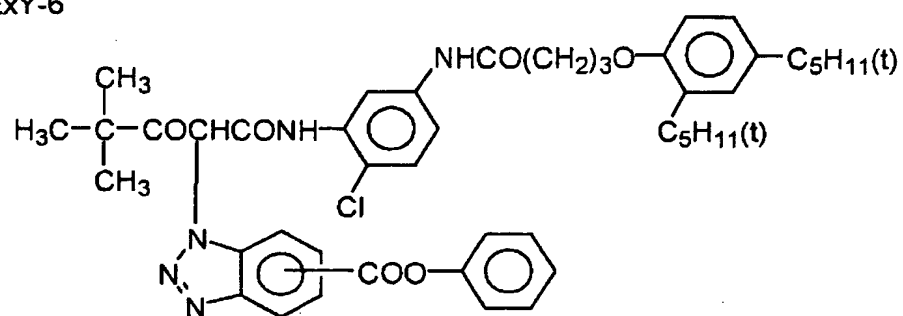
ExG-1



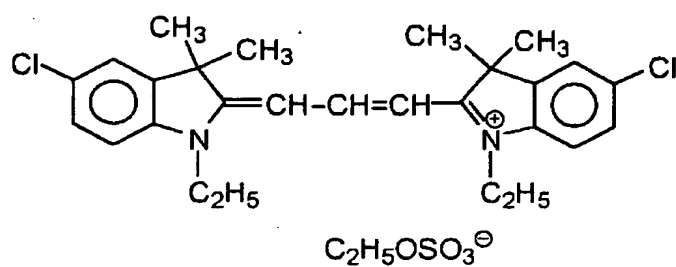
【 0 2 9 9 】

【化 3 4】

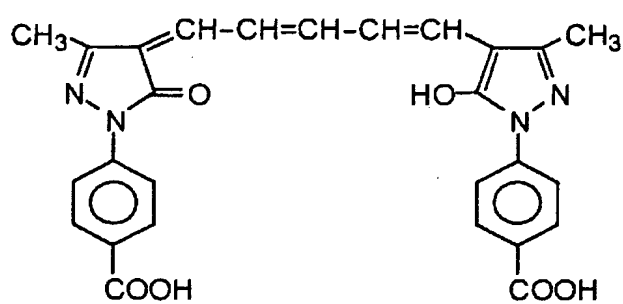
ExY-6



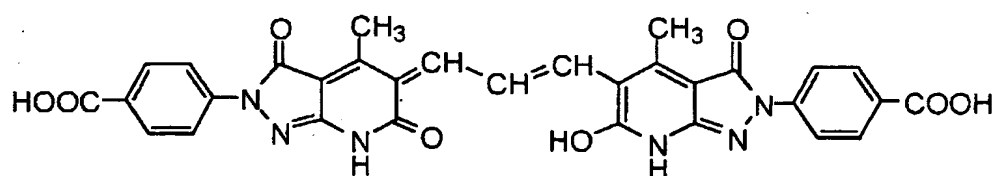
ExF-1



ExF-2



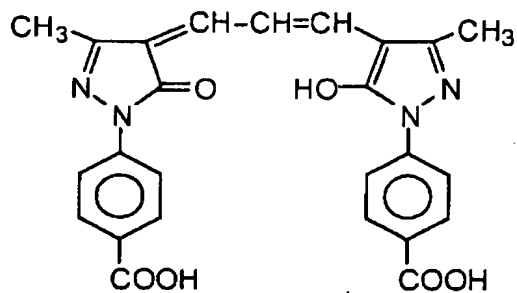
ExF-3



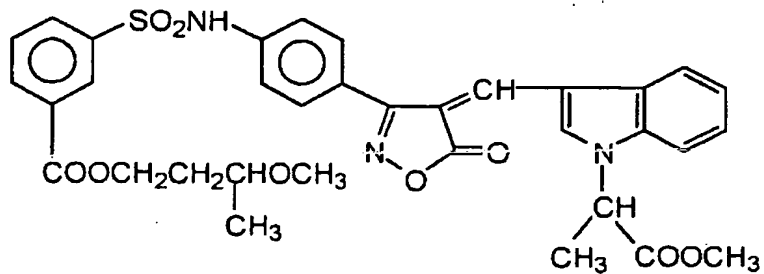
【0 3 0 0】

【化 3 5】

ExF-4



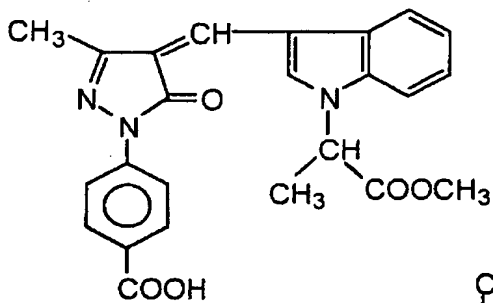
ExF-5



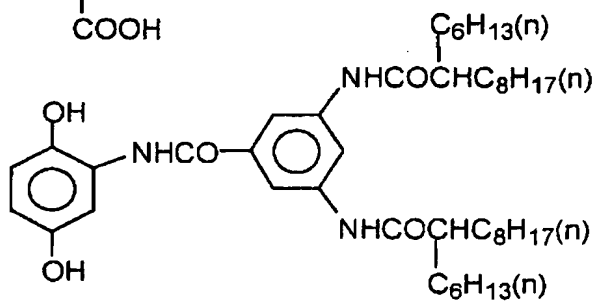
【0301】

【化 3 6】

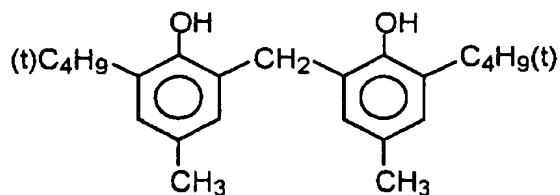
ExF-6



Cpd-1



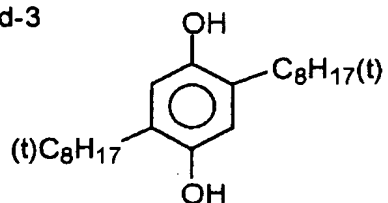
Cpd-2



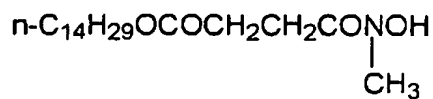
【0302】

【化 37】

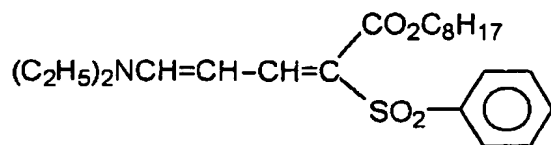
Cpd-3



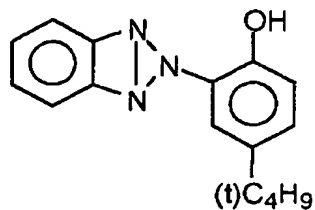
Cpd-4



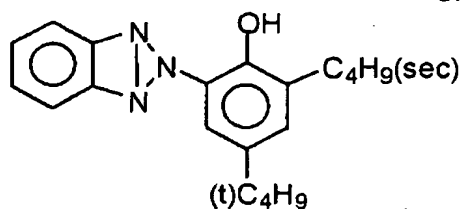
UV-1



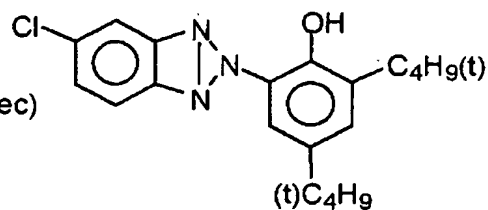
UV-2



UV-3



UV-4



【0303】

【化 38】

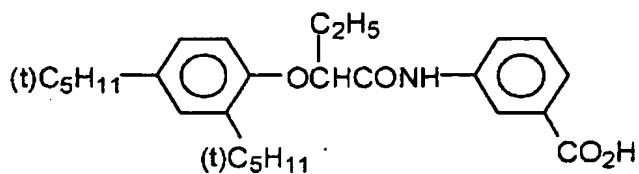
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



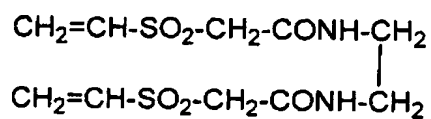
HBS-4

トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

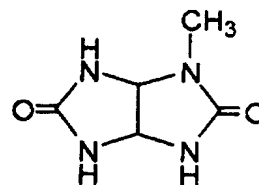
【0304】

【化 39】

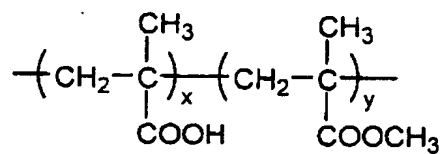
H-1



S-1



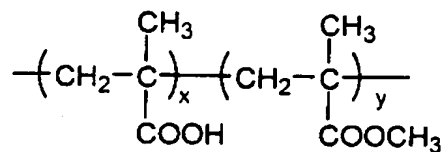
B-1



$x/y=10/90$ (質量比)

平均分子量：約35,000

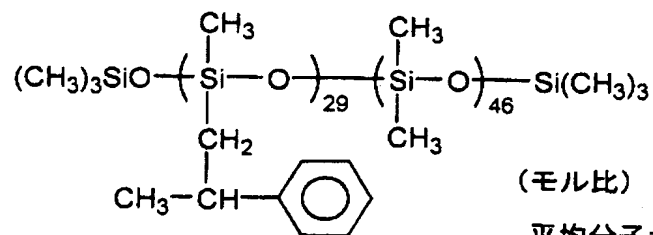
B-2



$x/y=40/60$ (質量比)

平均分子量：約20,000

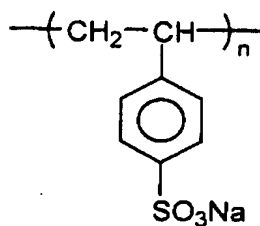
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

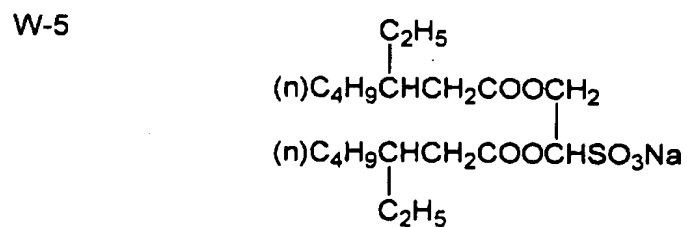
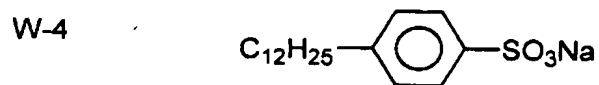
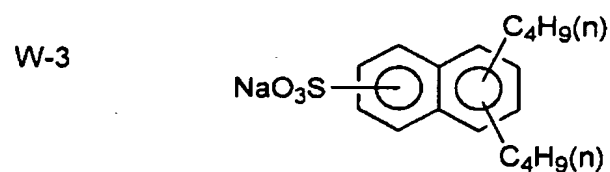
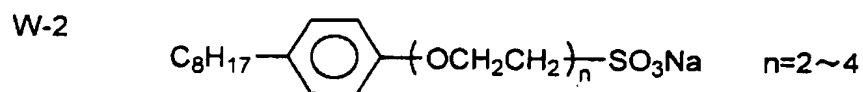
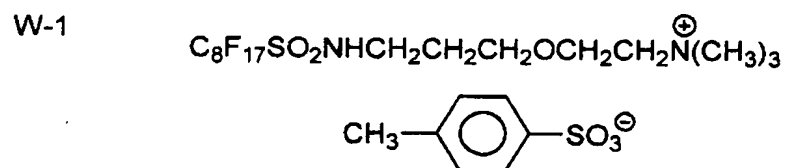
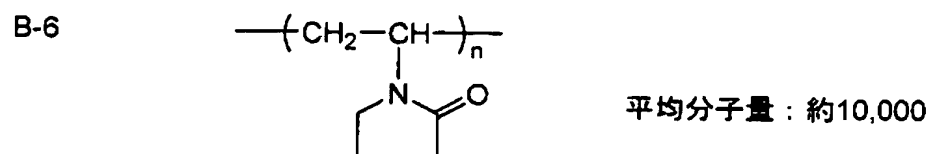
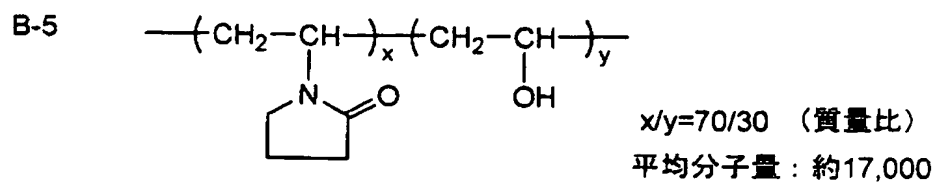
B-4



平均分子量：約750,000

【0305】

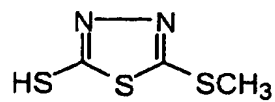
【化 40】



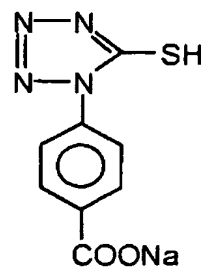
【0306】

【化 4 1】

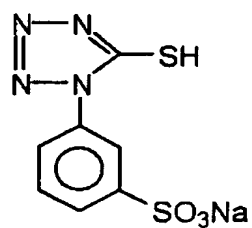
F-1



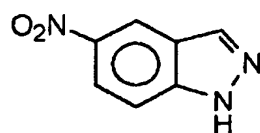
F-2



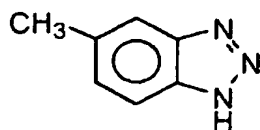
F-3



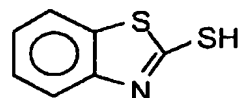
F-4



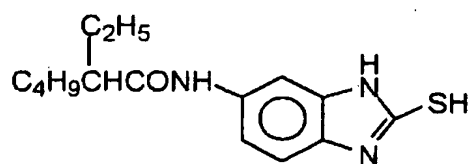
F-5



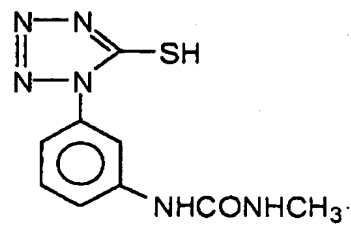
F-6



F-7



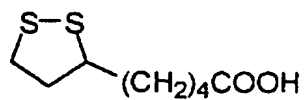
F-8



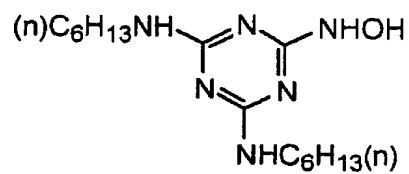
【0307】

【化 4 2】

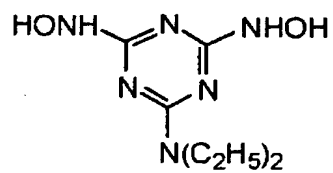
F-9



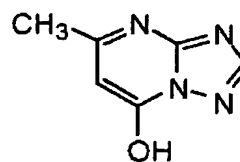
F-10



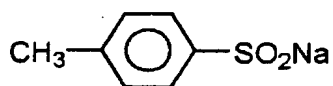
F-11



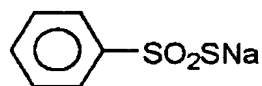
F-12



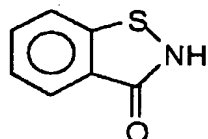
F-13



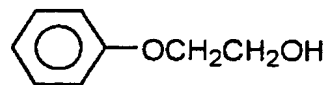
F-14



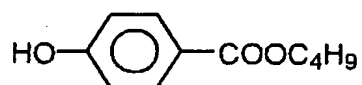
F-15



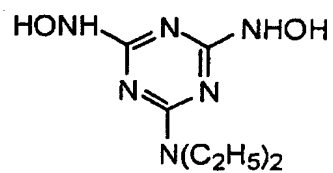
F-16



F-17



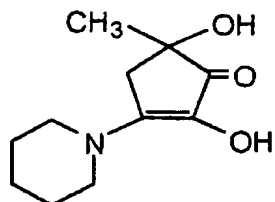
F-18



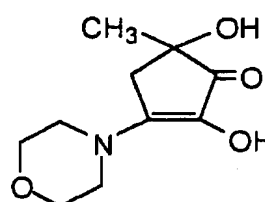
【0308】

【化 4 3】

F-19



F-20



【 0 3 0 9 】

これらの試料は40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した後、露光および現像処理された。富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【 0 3 1 0 】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

* 補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）

【 0 3 1 1 】

安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、そ

の他の処理液は約 100 cm^2 であった。

【0312】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸	0.3	0.3
ジナトリウム		
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	-
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0313】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水で調整]	4.6	4.0

【0314】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液
(pH6.8)。

【0315】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 mL	720 mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45

【0316】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/Lと硫酸ナトリウム150 mg/Lを添加した。

この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0317】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度10)		

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0. 1 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 5
1, 2, 4-トリアゾール	1. 3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5

【0 3 1 8】

処理済の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。シアン濃度がかぶり濃度プラス0. 6 5の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。(第5層の乳剤がEM-1 Aのときの感度を1 0 0とした。)

また、圧力に対する耐性の評価は、実施例1と同様の方法で行った。但し、(圧力による濃度の変化率)は、折り曲げなかった部分においてシアン濃度1. 2を与える露光量で露光したときの濃度の変化率を下式で算出して求めた。

【0 3 1 9】

(圧力による濃度の変化率)

$$= ((\text{折り曲げ部の濃度}) / 1. 2 - 1) \times 1 0 0 \quad (\%)$$

式中の1. 2は、折り曲げなかった部分の濃度である。

【0 3 2 0】

結果を表6に示す。実施例1で示した結果と同様に、カラーネガ重層中においても本発明の効果は顕著であった。

【0 3 2 1】

【表 6】

表 6

第5層の 乳剤	0.7lo<ls< 1.3loを満たす 粒子の投影 面積比率 (%)	SVA値 (%)	粒子厚みの 20%の深さの、 主表面と平行な 面内における ヨード分布	575nm 近傍の 誘導蛍光 の強度*1	感度*2	圧力による 濃度の 変化率 (%)
EM-1A 比較例	45	47	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	100	-12
EM-1B 本発明	73	45	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	128	-6
EM-1C 本発明	83	29	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	166	-2
EM-1D 本発明	93	19	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	弱	176	-2
EM-1E 本発明	74	41	ヨード含有率が 最大となる測定 点は環状には 分布していない	弱	106	-10
EM-1F 本発明	93	25	ヨード含有率が 最大となる測定 点は環状には 分布していない	弱	151	-2
EM-2A 本発明	90	20	ヨード含有率が 最大となる測定 点が環状に分布	強	186	-1
EM-2B 本発明	91	27	ヨード含有率が 最大となる測定 点は環状には分 布していない	強	160	-1

*1: 575nm近傍の誘導蛍光の強度が「強」とは、490～560nmの波長範囲内に生じる最大の蛍光強度の1/3以上の強度であることを指し、強度が「弱」とはそれ以下の弱い強度であることを指す。

*2: 感度はEM-1Aの感度を100としたときの相対値

【0322】

また、実施例3で調製した乳剤についても、上記カラーネガ重層中の第6層（高感度赤感乳剤層）に導入して上記と同様の評価を行ったが、その相対関係は実施例3と同様であった。

【0323】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度化のために粒子厚みを $0.1\mu\text{m}$ 以下に薄くしたハロゲン化銀平板粒子より成る乳剤を、更に高感度化できる。加えて、圧力による写真性能の変動も小さくすることができる。それにより、高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】.

【課題】 乳剤の感度／粒状比が向上し、圧力を受けた際に生じる写真性能の変化が小さい高感度のハロゲン化銀乳剤を提供する。

【解決手段】 全粒子の円相当径の変動係数が40%以下であり、全投影面積の70%以上が下記(i)、(ii)および(iii)の要件を満たすハロゲン化銀粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

(i) (111)面を主表面とする沃臭化銀または沃塩臭化銀平板粒子

(ii) 粒子の厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以下である

(iii) 個々の粒子内における主表面内の表面ヨード含有率の平均値を I_s 、個々の粒子の I_s の全粒子に対する平均値を I_o としたとき、 $I_o < 30\text{モル\%}$ 、かつ、 $0.7I_o < I_s < 1.3I_o$ の関係を満たす

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-005151
受付番号	50200033244
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 1月17日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100058479
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
----------	---

【氏名又は名称】	鈴江 武彦
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
----------	---

【氏名又は名称】	村松 貞男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100068814
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
----------	---

【氏名又は名称】	坪井 淳
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100092196
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
----------	---

【氏名又は名称】	橋本 良郎
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
----------	---

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 河野 哲
【選任した代理人】
【識別番号】 100088683
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外
国特許法律事務所内
【氏名又は名称】 中村 誠

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社